# **COMPTES RENDUS**

### DES SÉANCES

### DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 26 FÉVRIER 1900,

PRÉSIDÉE PAR M. VAN TIEGHEM.

#### MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

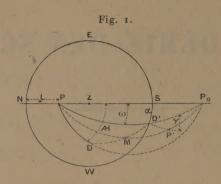
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

OPTIQUE. — Sur la loi de rotation diurne du champ optique fourni par le sidérostat et l'héliostat. Note de M. A. Cornu.

« Les appareils bien connus sous le nom d'héliostats et de sidérostats permettent d'envoyer dans une direction fixe, à l'aide d'un miroir mobile, le faisceau de lumière émané d'un astre entraîné par le mouvement diurne.

» Si l'on reçoit suivant l'axe principal d'une lunette le faisceau réfléchi par le miroir, l'image focale de l'astre restera immobile au centre du champ de vision, malgré le déplacement angulaire de la voûte céleste. Mais cette condition de fixité, réalisée géométriquement pour l'astre visé, n'est plus remplie pour les directions voisines : on constate aisément que le champ de vision tourne autour de son centre de manière à effectuer en vingt-quatre heures une révolution complète. La vitesse de rotation n'est pas uniforme, de sorte que le déplacement angulaire du champ varie avec le temps suivant une loi qu'il importe de déterminer.

» Soit NESW le cercle d'horizon réel ou fictif (fig. 1), P le pôle céleste, Z le zénith, PZS le méridien du lieu, PD le cercle horaire de l'astre D et D'



le point de l'horizon réel ou fictif vers lequel le faisceau réfléchi est constamment dirigé.

» La position de l'astre D est définie à chaque instant par sa distance polaire  $\delta = PD$  et son angle horaire  $\mathcal{H} = SPD$  compté positivement dans le sens du mouvement diurne, de l'est E vers l'ouest W. De même, le point D' est déterminé par sa distance polaire  $\rho = PD'$  et par l'angle  $\omega = SPD'$  que fait le plan PD' avec le méridien. Nous appellerons plan de référence ce plan SPD' qui est par extension le cercle horaire du point D'.

» Si, au lieu de  $\rho$  et de  $\omega$ , on se donnait l'azimut  $\alpha = SD'$  et l'arc PS, supplément de la latitude L, on calculerait  $\rho$  et  $\omega$  à l'aide des deux relations suivantes fournies par le triangle rectangle PSD':

$$\cos\rho = \cos\alpha \cos L, \qquad \tan g\omega = \frac{\tan g\alpha}{\sin L}.$$

Pour que le faisceau émané de l'astre D soit constamment réfléchi en D', il faut et il suffit, d'après les lois de la réflexion, que la trace M de la normale au miroir soit maintenue par le mécanisme au milieu de l'arc de grand cercle DD'. Connaissant à chaque instant la trace M de cette normale, on peut construire la trace de la direction suivant laquelle un rayon émané d'un point quelconque de la voûte céleste est réfléchi par le miroir: il suffit de joindre ce point au point M par un arc de grand cercle et de prolonger cet arc d'une longueur égale. Ainsi l'image P' du pôle P est sur l'arc PM prolongé jusqu'au point P' tel que MP' = MP. L'image sphérique réfléchie des divers points de la voûte céleste est donc à chaque instant symétrique de leur position directe par rapport au point M.

» Il en résulte que l'orientation du champ de vision est entièrement déterminée par la connaissance de l'image réfléchie d'un point quelconque, en dehors de l'astre qui en occupe le centre. Le pôle P, par son immobilité sur la voûte céleste, est particulièrement désigné pour ce but et son image P' constitue le repère le plus simple et le plus commode.

» On calcule aisément la distance et l'orientation de l'image P' du pôle, c'est-à-dire la longueur de l'arc D'P' et l'angle Y que fait cet arc avec le

grand cercle PD'P<sub>0</sub>, trace du plan de référence.

» Sidérostat. — La fig. 1 représente la disposition du faisceau issu de l'astre D et renvoyé par un sidérostat dans une direction horizontale faisant avec le méridien sud un angle  $\alpha$  compté positivement vers l'ouest;  $\alpha$  est généralement une petite fraction de l'angle droit. Voici les résultats ('):

» 1° La distance D'P' de l'image du pôle à l'image de l'astre (centre du champ) est égale à la distance polaire de l'astre visé. D'où il résulte que l'image du pôle décrit autour du centre du champ un cercle ayant pour rayon la distance polaire de l'astre visé.

» 2° Orientation de l'arc D'P'. — Soit Y l'angle que l'arc D'P' fait avec D'P<sub>0</sub>, prolongation de la trace du plan de référence DP. On démontre aisément que l'angle cherché Y est le supplément des angles à la base du triangle PDD', dont le sommet est en P: d'où

$$tang \frac{1}{2} Y = \frac{\cos \frac{1}{2} (\rho + \delta)}{\cos \frac{1}{2} (\rho - \delta)} tang \frac{1}{2} (M - \omega),$$

expression qui donne l'orientation de l'arc D'P' et, par suite, la loi de la rotation du champ de vision, car A varie proportionnellement au temps.

» Si l'on prend pour origine du temps le moment où l'astre visé est dans le plan de référence, t=0 pour  $H-\omega=0$ , et pour unité de temps le jour sidéral ou solaire (suivant l'astre considéré), on a  $H-\omega=2\pi t$  et l'expression de Y prend la forme symétrique

$$\tan g \frac{1}{2} Y = K \tan g \frac{1}{2} 2\pi \iota \quad avec \quad K = \frac{\cos \frac{1}{2} (\rho + \delta)}{\cos \frac{1}{2} (\rho - \delta)}.$$

On en conclut aisément :

» a. La rotation du champ a la même période que le mouvement diurne.

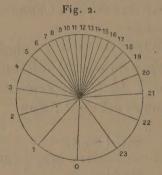
<sup>(1)</sup> Voir le Mémoire in extenso dans le Bulletin astronomique (février 1900).

» b. Elle est continue et toujours dans le même sens, direct ou inverse suivant le signe de K.

» c. Le plan de référence est un plan de symétrie, car l'angle Y prend des valeurs égales et de signe contraire à des époques équidistantes de part et

d'autre de l'origine du temps.

» On aura une figuration directe de la rotation du champ en considérant l'arc D'P' comme le rayon vecteur mobile du cercle décrit par l'image P' du pôle et en traçant les positions successives de ce rayon vecteur à des époques équidistantes, subdivisions aliquotes du jour. La fig. 2 offre une représentation de ce genre sur le plan tangent à la sphère en D': les vingt-quatre positions successives de D'P' se projettent suivant des rayons rectilignes; elles correspondent à la subdivision du jour en vingt-quatre heures. L'origine du temps t = 0 correspond à D'P<sub>0</sub>, trace du plan de référence et axe de symétrie.



» 3° Expression de la vitesse angulaire. — La vitesse angulaire de rotation à l'époque t s'obtient en prenant la dérivée de l'expression de Y par rapport à t; toutes réductions faites, on obtient la formule

$$\frac{d\mathbf{Y}}{dt} = 2\pi \frac{\mathbf{K}}{\cos^2 \pi t + \mathbf{K}^2 \sin^2 \pi t}.$$

Le dénominateur étant essentiellement positif, la vitesse a toujours le signe de K; elle varie périodiquement entre la valeur  $2\pi K$ , correspondant aux époques  $t=0,1,2,\ldots$ , et la valeur  $\frac{2\pi}{K}$  correspondant aux époques intermédiaires  $t=\frac{1}{2},\frac{3}{2},\frac{5}{2},\ldots$ , en passant par la valeur  $2\pi$ , vitesse angulaire du mouvement diurne, aux époques données par la condition qui rend le dénominateur égal à K. Comme les positions de l'astre les plus favorables à l'observation (passage supérieur) sont voisines du plan de référence t=0,

la vitesse de rotation peut être considérée comme constante et égale à  $2\pi K$ , car cette vitesse varie peu aux environs de t=0, puisqu'elle répond à un maximum ou à un minimum. La vitesse  $\frac{2\pi}{K}$  n'est jamais observable avec le sidérostat, qui ne permet pas d'observer les passages inférieurs.

- » 4° Sens du mouvement de rotation du champ de vision. On doit supposer l'observateur recevant le faisceau lumineux; par conséquent, il dirige donc son regard vers le centre de la sphère suivant le rayon qui aboutit en D', d'où il résulte que le sens du mouvement de rotation sera celui qu'un observateur placé suivant la direction D' en dehors de la sphère attribuera au mouvement de l'arc D'P'.
- » Lorsque la distance polaire de l'astre visé est moindre que le supplément de la distance polaire de la direction réfléchie, le sens apparent de la rotation du champ de vision du sidérostat est celui du mouvement des aiguilles d'une montre. Il est de sens contraire si la distance polaire de l'astre est moindre que ce supplément.
- » L'observation avec une lunette astronomique ne change pas le sens de la rotation : le renversement des images se borne à tourner de 180° la direction origine  $D'P_0$ .
- » 5° Distance polaire critique: champ de vision immobile. La transition entre ces deux cas correspond à la condition K = 0, c'est-à-dire  $\cos \frac{1}{2}(\rho + \delta) = 0$ , la valeur de Y demeure constamment nulle, quel que soit l'angle horaire de l'astre; donc :
- » Le champ de vision du sidérostat reste rigoureusement immobile lorsque la distance polaire de l'astre visé est égale au supplément de la distance polaire de la direction réfléchie.
- » Ce cas d'immobilité absolue du champ correspond à une particularité géométrique qui rend le résultat évident : on démontre en effet aisément que, si  $\rho + \delta = \pi$ , l'arc PM =  $\frac{\pi}{2}$ ; la normale au miroir devient normale à la ligne des pôles : le miroir est donc parallèle à l'axe terrestre. En outre, l'arc PM bissecte l'angle DPD'; par suite, le miroir tourne d'un angle égal à la moitié de la variation de l'angle horaire. Ce sont les deux conditions caractéristiques du *Cœlostat* de M. Lippmann (*Comptes rendus*, t. CXX, p. 1015). Le sidérostat peut donc remplacer le cœlostat pour une région du ciel située autour d'un astre de distance polaire  $\delta$  : il est bon de connaître cette propriété, car on peut, dans certaines conditions, l'utiliser sans grande complication expérimentale (Voir le *Bulletin astronomique*).

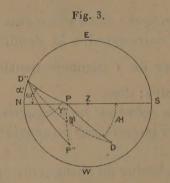
» 6° Sidérostat orienté dans le méridien. — C'est le mode d'installation le plus ordinaire du sidérostat : le faisceau réfléchi horizontalement est dirigé exactement vers le sud. Il en résulte que  $\omega = 0$ ,  $\rho = \pi - L$ , L étant la latitude. L'angle Y est l'angle que fait l'arc D'P' avec le méridien devenu le plan de référence et de symétrie.

» Avec le sidérostat orienté dans le méridien, le champ de vision est immobile lorsque la distance de l'astre visé est égale à la latitude du lieu d'observation : la rotation du champ a lieu dans le sens des aiguilles d'une montre si cette distance polaire est moindre que la latitude; en sens inverse, si elle est plus grande.

» Le coefficient K, qui définit la valeur pratiquement constante de la vitesse de rotation du champ en fonction de la rotation diurne, est toujours plus petit que l'unité.

» Héliostat. — C'est l'appareil qui renvoie le faisceau réfléchi dans une direction voisine de l'horizon nord, rarement au delà du nord-est ou du nord-ouest.

» La fig. 3 représente le faisceau issu de l'astre D et renvoyé dans la direction horizontale D" faisant, avec le mériden nord, un angle NPD" =  $\alpha'$ 



compté positivement vers l'est. Le pôle est en P, SPD est l'angle horaire et  $\delta$  la distance polaire de l'astre visé D. Nous désignerons par  $\omega' = NPD''$  et  $\rho' = PD''$  l'angle horaire et la distance polaire de la direction réfléchie D'', qu'on déduit comme précédemment de l'azimut  $\alpha'$ , et de la latitude L au moyen du triangle rectangle NPD''. La normale M au miroir est au milieu de l'arc DD'' et l'image P'' du pôle sur l'arc PM prolongé de telle sorte que MP'' = MP.

» Comme avec le sidérostat, l'image du pôle réfléchie par l'héliostat décrit autour du centre du champ un cercle ayant pour rayon la distance polaire de l'astre visé. » L'angle de rotation du champ Y' = PD"P" est donné par

$$tang\,\frac{1}{2}\,Y'=\frac{\cos\frac{1}{2}\,(\rho'-\delta)}{\cos\frac{1}{2}\,(\rho'+\delta')}\,tang\,\frac{1}{2}\,(A\!I-\omega').$$

Y' est compté positivement dans le sens des aiguilles d'une montre. L'expression de Y' est de même forme que celle de Y : nous appellerons K' le rapport des deux cosinus.

» On retrouve les trois conclusions (a), (b), (c) démontrées ci-dessus pour le sidérostat : avec l'héliostat, le coefficient K' est toujours plus grand que l'unité et conserve le signe positif dans les conditions où l'on utilise d'ordinaire l'héliostat.

» Le champ de vision de l'héliostat, dans les conditions où il est utilisable, tourne avec une vitesse angulaire toujours plus grande que celle du mouvement diurne; le sens de la rotation est celui des aiguilles d'une montre.

» Cette conclusion met en évidence une nouvelle cause d'infériorité de l'héliostat sur le sidérostat : à l'inconvénient provenant de la réflexion sous de grandes incidences sur le miroir de l'héliostat, se joint celui d'une grande vitesse de rotation du champ de vision. Ces deux conditions sont défavorables pour les observations qui exigent, dans les images, une grande perfection en même temps qu'une complète stabilité : c'est ce qui fait préférer le sidérostat pour l'Astronomie de précision.

» Mais cette rapidité de rotation du champ n'est pas toujours un inconvénient; pour certaines observations astrophysiques, elle est au contraire avantageuse, en ce sens qu'elle dispense de l'emploi de dispositifs optiques complexes et délicats; en voici un exemple.

» Imaginons qu'on projette, à l'aide d'un objectif convenable, l'image solaire réfléchie par un héliostat sur la fente d'un spectroscope à grande dispersion pour étudier le déplacement des raies, dû aux mouvements de la surface du Soleil. La condition la plus favorable se présente quand l'équateur solaire est normal à la fente; si l'on balance cette image de manière à amener successivement les bords opposés du disque tangentiellement à cette fente, on obtient le double du déplacement maximum provenant de la différence des vitesses radiales sur le pourtour de l'équateur (méthode du balancement des raies).

» A moins de circonstances exceptionnelles, l'image du disque solaire ne se présentera pas dans cet azimut favorable et aura peu de chance de l'atteindre si l'on emploie un sidérostat, puisque, avec cet appareil, la vitesse de rotation du champ de vision est nulle ou très petite.

» Pour amener l'équateur dans l'azimut demandé, on est obligé d'avoir recours à un appareil auxiliaire composé, par exemple, d'un prisme isoscèle

à réflexion totale, mobile autour d'un axe parallèle à sa base.

» Avec l'héliostat, la rotation spontanée du champ de vision dispense de cet appareil auxiliaire; il suffit d'attendre l'effet de cette rotation et l'on voit l'équateur solaire se placer de lui-même perpendiculairement à la fente. A certaines époques de l'année, par certaines orientations de la fente et du faisceau réfléchi par l'héliostat, cette condition de perpendicularité se présente deux fois dans la même journée à quelques heures d'intervalle, l'image de l'équateur solaire tournant de 180°.

» Ce résultat, que j'ai découvert par expérience et observé plusieurs fois, m'a beaucoup surpris au premier abord; je pensais qu'il fallait environ douze heures pour que l'image réfléchie du disque solaire pût tourner de 180° autour de son centre. Aussi est-ce la recherche de l'explication de ce phénomène qui est l'origine du présent Travail. La discussion de ce problème exigerait des développements assez longs. Je me borne à indiquer la possibilité de cette rotation rapide en renvoyant au Mémoire plus complet inséré au Bulletin Astronomique. »

CHIMIE MINÉRALE. — Sur la composition en volumes de l'acide fluorhydrique.

Note de M. Henri Moissan.

« Dans une première série d'expériences, nous avons essayé de faire réagir directement un volume déterminé de fluor sur un volume connu d'hydrogène.

» Nous avons démontré précédemment que ces deux corps simples gazeux se combinent à l'obscurité sans qu'il soit besoin de l'intervention d'aucune énergie étrangère. D'autre part, en collaboration avec M. Berthelot, nous avons établi que la formation de l'acide fluorhydrique, en partant des éléments, se produisait avec un dégagement de  $38^{\text{Cal}}$ , 6 (†). Ce chiffre montre avec quelle énergie la combinaison se produit; il fait comprendre pourquoi nos premiers essais n'ont pu nous mener à une méthode exacte; la réaction était trop violente.

<sup>(1)</sup> Berthelot et Moissan, Chaleur de combinaison du fluor avec l'hydrogène (Annales de Physique et de Chimie, 6° série, t. XXIII, p. 570; 1891.

» Nous avons employé alors une méthode détournée qui consiste à faire agir un volume connu de fluor sur l'eau, et à mesurer le volume de l'oxygène produit :

 $H^2O + F^2 = 2 HF + O.$ 

- Nous avons montré précédemment que l'oxygène qui se forme dans cette réaction était fortement ozonisé.
  - » Voici comment l'expérience était disposée :
- » Le fluor était obtenu dans l'appareil à électrolyse en cuivre que nous avons décrit précédemment. Lorsque le dégagement gazeux avait déjà duré deux heures, de telle sorte que la préparation électrolytique était devenue bien régulière, on recueillait, dans des tubes gradués placés sur un cristallisoir rempli d'eau, le gaz qui se dégageait à chaque pôle. On décomposait ensuite l'ozone produit en chauffant l'éprouvette de verre de façon à le ramener à l'état d'oxygène, et l'on reconnaissait alors que les volumes des deux gaz étaient, à peu de chose près, dans le rapport de 1 à 2. Nous indiquerons les chiffres suivants fournis par quelques-unes de nos expériences.
  - » Volume du gaz recueilli dans le même temps :

| Oxygène (pôle positif). | Hydrogène (pôle négatif). |
|-------------------------|---------------------------|
| 21,45                   | 43,50                     |
| 24,25                   | 49,20                     |
| 26, 10                  | 52,80                     |

- » La concordance entre les volumes d'hydrogène produits au pôle négatif et les volumes d'oxygène dégagés au pôle positif, par suite de la réaction secondaire du fluor sur l'eau, nous indique déjà que la composition en volume de l'acide fluorhydrique, contenu dans l'électrolyseur de cuivre, correspondait bien à des volumes égaux d'hydrogène et de fluor.
- » Dans une deuxième série d'expériences, la question a été étudiée d'une façon plus complète. Pour cela, notre appareil à électrolyse était disposé de façon à permettre de recueillir sur l'eau l'hydrogène qui se produisait au pôle négatif. Le fluor du pôle positif passait dans un petit barboteur en verre enduit intérieurement de paraffine, contenant de l'eau à la température du laboratoire. A la suite de ce barboteur, se trouvait un tube de verre horizontal dont une partie était chauffée avec un bec de gaz vers 500°, de façon à détruire l'ozone formé. Enfin, le gaz était recueilli dans

un tube gradué rempli d'eau. Le petit barboteur et le tube horizontal

avaient été au préalable remplis d'azote pur.

» Lorsque l'appareil était ainsi disposé, on faisait passer le courant dans l'électrolyseur en cuivre, et l'on recueillait au pôle négatif de l'hydrogène et au pôle positif un mélange d'azote et d'oxygène, ce dernier gaz provenant de la décomposition de l'eau par le fluor. A un moment donné, le courant électrique était arrêté et l'on balayait le fluor restant dans le barboteur au moyen d'un courant d'azote.

» Le gaz recueilli au pôle positif était mesuré, puis analysé par le pyrogallate de potassium. On déduisait de cette analyse le volume exact d'oxygène produit; voici les résultats de deux expériences :

| Volume de l'hydrogène. | Volume de l'oxygène. |
|------------------------|----------------------|
| 49,0                   | 24,5                 |
| 45,5                   | 23,7                 |

» D'après ces chiffres, le volume d'oxygène est la moitié du volume de l'hydrogène, exactement dans le premier cas et d'une façon très approchée dans le second. Par conséquent, l'acide fluorhydrique gazeux est formé de volumes égaux de fluor et d'hydrogène.

» Nous avons songé alors à vérifier ce résultat en titrant l'acide fluorhydrique qui s'était formé dans la décomposition de l'eau par le fluor; mais les chiffres trouvés ont toujours été un peu faibles, et nous avons pensé, pour utiliser ce procédé de vérification, à donner une autre forme

à l'expérience.

» Nous avons indiqué, dans une Note précédente ('), que le fluor, débarrassé des vapeurs d'acide fluorhydrique qu'il peut contenir par un abaissement de température de — 180°, n'avait pas d'action sur le verre sec; de plus, ce fluor, placé sur la cuve à mercure, forme à la surface du métal une couche de fluorure, qui, si elle n'est pas brisée, limite l'action chimique de ce gaz. On peut donc, dans ces conditions, avoir un volume déterminé de fluor dans une éprouvette de verre, fermée par du mercure. Si l'on place ensuite, avec précaution, ce tube dans un petit cristallisoir rempli d'eau, le mercure tombe au fond du cristallisoir; il se produit de suite de l'acide fluorhydrique qui entre en solution dans l'eau, et il reste

<sup>(1)</sup> H. Moissan, Action de l'acide fluorhydrique et du fluor sur le verre (Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CXXIX, p. 799; 1899).

dans le tube de verre de l'oxygène ozonisé. On lit le volume de ce gaz; puis, dans une expérience comparative faite en même temps et dans les mêmes conditions, on titre l'ozone; enfin, on dose très exactement l'acide fluorhydrique qui est entré en solution dans l'eau.

» La quantité d'acide fluorhydrique trouvée vérifie, dès lors, le volume d'oxygène recueilli dans nos expériences, pour lesquelles l'oxygène renfermait 10 pour 100 d'ozone.

» Les chiffres obtenus dans cette nouvelle série d'expériences sont résumés dans le Tableau suivant :

| Volume              | Volume  | d'oxygène           | Volume<br>de l'acide fluorhydrique |         |            |
|---------------------|---------|---------------------|------------------------------------|---------|------------|
| de<br>fluor mesuré. | trouvé. | théorique.          | ٠,                                 | trouvé. | théorique. |
| °°<br>12,5          | 6,40    | $6^{\circ c}_{,25}$ |                                    | 24,49   | 25,00      |
| 14,7                | 7,24    | 7,35                |                                    | 30,02   | 29,40      |
| 20,8                | 10,70   | 10,40               |                                    | 39,60   | 41,60      |

» De l'ensemble de nos expériences, nous pouvons donc conclure que l'acide fluorhydrique est formé de volumes égaux de fluor et d'hydrogène.

» Nous rappellerons maintenant que M. Mallet (¹), professeur à l'Université de Virginie, a déterminé la densité de l'acide fluorhydrique à +30°, et qu'il a trouvé, par rapport à l'hydrogène, la valeur 39,32.

» Quelques années plus tard, MM. Thorpe et Hambly (²) ont repris cette détermination et à +32° ils regardent cette densité comme égale à 39,74. Ces chiffres correspondraient à H²F². Mais jusqu'à la température de +88°, 1 cette densité diminue et, d'après MM. Thorpe et Hambly, elle devient égale à 20,58 pour cette température.

» En résumé, la densité gazeuse de l'acide fluorhydrique varie très rapidement avec la température aux environs de son point d'ébullition. On sait qu'il en est de même pour l'acide acétique, le peroxyde d'azote et d'autres composés.

» C'est donc à partir de 880,1 que l'acide fluorhydrique se comporte comme l'acide chlorhydrique, sous le rapport de la composition en volume.

» Il est facile de voir, en effet, qu'avec cette valeur, et en tenant compte de la densité du fluor ainsi que du rapport des volumes de l'hydrogène et

<sup>(1)</sup> MALLET, Sur le poids moléculaire de l'acide fluorhydrique (Amer. Chem. Journ., t. III, p. 189; 1881).

<sup>(2)</sup> Thorre et Hambly, Densité de vapeur de l'acide fluorhydrique (Chem. Society, t. LIII, p. 765 et t. LV, p. 163; 1888 et 1889).

du fluor que nous avons déterminés, le volume de l'acide fluorhydrique est égal à la somme des volumes de l'hydrogène et du fluor qu'il renferme.

» En désignant par x le volume de l'acide fluorhydrique gazeux, par V les volumes égaux de l'hydrogène et du fluor qu'il contient on aura :

$$V \times 0.0695 + V \times 1.266 = \frac{x \times 20.58 \times 0.0695}{2}$$

d'où l'on déduit

$$x = 2 \text{ V} \times \frac{1,3355}{1,4303}$$

ou très sensiblement

$$x = 2V$$
.

» En résumé, un volume de fluor s'unit à un volume égal d'hydrogène pour donner un volume double de gaz acide fluorhydrique. »

PHYSIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Étude sur la sérothérapie du charbon symptomatique; par M. S. Arloing.

« I. En 1894, peu de temps après que Behring eut trouvé les propriétés antitoxiques et préventives du sérum dans la diphtérie et le tétanos, Duenschmann s'aperçut que le sérum des lapins immunisés contre le charbon symptomatique prémunit le cobaye, lorsqu'il est administré, isolément, avant ou en même temps que le virus, ou bien encore mélangé à ce dernier. Il a vainement cherché la manifestation d'un pouvoir curatif (voy. Ann. de l'Institut Pasteur, p. 403; 1894),

» Depuis cette époque, j'ai entrepris moi-même des expériences sur ce sujet, d'une manière intermittente, avec le sérum d'un certain nombre d'animaux de l'espèce bovine doués d'une immunité naturelle contre le charbon. Leurs résultats ne m'ayant pas donné une satisfaction complète, je ne les ai pas publiés, espérant qu'un jour ou l'autre je rencontrerais un animal plus favorable.

» Simultanément, Kitt, Knor, Voges et Casper se sont intéressés à la question et auraient obtenu des sérums plus ou moins actifs.

» Kitt, ayant repris ses recherches, a fait savoir, en novembre dernier (voy. Monatshefte für Thierheilkunde, t. XI; 1899), qu'il avait retiré du sérum préventif de la chèvre, du mouton, du cheval et du bœuf immunisés artificiellement, et qu'il pensait avoir constaté aussi, dans le même sérum,

des qualités curatives. Mais les faits sur lesquels il se base pour affirmer l'existence de qualités curatives ne sont pas concluants, attendu que les animaux soumis au traitement sérothérapique avaient déjà reçu du sérum préventivement.

- » Comme je n'avais jamais cessé de m'intéresser à la sérothérapie du charbon symptomatique, au moment où parut le mémoire de Kitt, j'entretenais depuis plus de six mois une génisse qui m'avait paru dans d'excellentes conditions pour fournir un sérum actif. En effet, cette bête avait résisté à des accidents locaux formidables, causés par de multiples et fortes injections de virus charbonneux dans les muscles; de plus, après sa guérison, elle avait reçu une série d'inoculations dans le sang et dans le tissu conjonctif. C'est avec son sérum, obtenu le 24 décembre 1899, que j'ai fait, sur le mouton, les expériences ci-dessous analysées sommairement devant la Société des sciences vétérinaires de Lyon le 4 février.
- » Je m'étais proposé d'étudier les propriétés préventives, curatives et antitoxiques du sérum. Aujourd'hui, je parlerai des deux premières.
- » II. Propriétés préventives. Elles existent manifestement dans le sérum sus-indiqué. Je les ai mises en évidence de plusieurs manières : 1° en injectant le sérum dans le tissu conjonctif, isolément, avant ou en même temps que le virus charbonneux; 2° en injectant le sérum dans une veine et le virus charbonneux dans le tissu conjonctif; 3° en injectant, en même temps et au même point, le sérum mélangé au virus.
- » Ces trois sortes d'épreuves méritent d'être distinguées, car elles favorisent inégalement la valeur préventive.
- » Ainsi, introduit isolément dans le tissu conjonctif, il faut environ 10<sup>cc</sup> de sérum pour préserver un mouton pesant 30<sup>kg</sup> contre la dose mortelle de virus frais; injecté dans les veines, il donne le même résultat à une dose dix fois plus petite; mélangé préalablement au virus, il produit, en apparence, les mêmes effets à une dose quarante fois moindre.
- » Pour bien constater la propriété préventive, il ne faut pas l'opposer à une dose de virus notablement supérieure à la dose mortelle. Lorsqu'il existe un défaut de proportion entre la dose de sérum et celle du virus, la protection de l'animal est imparfaite. L'expérimentation présente même, de ce chef, certaines difficultés qu'il faut apprendre à surmonter.
- » III. Propriétés curatives. Vainement cherchées par Duenschmann, entrevues par Kitt, je les ai nettement observées, mais dans des conditions qui, pour le moment, laissent peu d'espoir de trouver en elles un précieux

auxiliaire de notre thérapeutique. Effectivement, le succès exige que le sérum intervienne rapidement après l'infection.

- » Par voie sous-cutanée, une dose largement préventive est impuissante à arrêter la marche d'une inoculation mortelle, si elle est injectée plus de trois heures après le virus; par voie sanguine, la même dose est curative neuf heures après l'infection et inefficace au bout de douze heures. Même lorsqu'il doit être efficace, le sérum ne supprime pas entièrement les troubles locaux. On observe toujours une légère boiterie et une tuméfaction œdémateuse du membre ayant reçu l'inoculation virulente. Ces troubles s'améliorent en quelques jours.
- » Je n'entrerai pas dans les détails: cependant je tiens à dire que j'ai constaté encore ici la supériorité des injections intra-veineuses d'une façon remarquable.
- » J'ajouterai enfin que, en dehors des cas où les animaux frappés spontanément du charbon présentent une grande résistance naturelle à l'évolution du mal, les injections curatives ont les plus grandes chances d'arriver tardivement.
- » IV. Dessiccation du sérum. Les propriétés que je viens de décrire m'ont paru se conserver intactes dans le sérum desséché rapidement, en couche mince, à l'air libre et à la température de + 38°.
- » Détermination de l'activité du sérum. J'ai cherché à me faire une idée de l'activité du sérum précité, en déterminant la quantité nécessaire pour neutraliser, par mélange in vitro, une dose mortelle de virus frais. Mais, préalablement, il m'a fallu créer un type de virus. Je l'obtiens en soumettant à la presse une pulpe faite avec 50gr de tumeur charbonneuse et 20gr d'eau, de manière à en retirer 30gr de suc virulent. 4 de centimètre cube de ce suc, injecté dans les muscles, peut faire mourir un mouton en vingt-quatre à trente-six heures. Or, cette dose mortelle est très bien neutralisée par 4 de centimètre cube de sérum; elle ne l'est pas par 4.
- » Il est donc vraisemblable qu'il faudrait 20<sup>cc</sup> de sérum pour neutraliser 10<sup>cc</sup> de virus. En conséquence, l'activité ou la valeur de ce sérum peut être représentée par  $\frac{10}{20} = \frac{1}{2}$ .
- » Prochainement, j'envisagerai le sérum particulièrement au point de vue de la création de l'immunité. »

### OBSERVATOIRES. — Le nouvel observatoire de Tananarive. Note du R. P. Colin.

« On sait que l'observatoire d'Ambohidempona, situé à 2<sup>km</sup> à l'est de Tananarive, que j'avais construit en 1889, a été pillé et démoli pendant la guerre en 1895. Dès mon retour à Madagascar, je me suis occupé d'en édifier un nouveau, afin de pouvoir le plus tôt possible continuer mes travaux astronomiques, géodésiques, météorologiques et magnétiques.

» Le plan ancien a reçu quelques modifications. J'ai remplacé l'octogone central qui autrefois supportait la grande coupole, par un péristyle dans lequel sont installés les baromètres, barographes, sismographe, anémo-

scope et anémomètre enregistreur.

» Le pavillon de l'Est, perpendiculaire à la façade et contenant les cercles méridiens, a été construit perpendiculairement à la tour, afin de mettre ces instruments à l'abri des fortes brises d'Est, qui rendent difficile l'observation du nadir. La lunette méridienne Rigaud n° 2, avec laquelle j'ai déjà déterminé les positions géographiques de l'observatoire, celle de Brunner qui, en 1898, m'a servi sur la côte occidentale de Madagascar, sont déjà placées sur leurs piliers et orientées. Il a fallu envoyer en France, pour être réparés, l'objectif, l'oculaire et le micromètre du premier cercle méridien, très endommagés lors du pillage et de la destruction de l'observatoire par les Malgaches, en 1895.

» La pendule sidérale, qui, à cette même époque, fut transportée à 2<sup>km</sup> de distance, sans qu'on eût pris soin de la démonter, ni d'enlever le mercure contenu dans l'éprouvette du balancier, se trouvait en bien mauvais état. J'ai dû nettoyer à fond les pivots et les rouages, remplacer l'aiguille des secondes qui avait disparu, et refaire l'axe de la poulie du contrepoids

que l'on avait brisé.

» La coupole de 5<sup>m</sup> de diamètre qui surmonte la tour du Sud a été construite par MM. Gillon, à Paris. M. le général Gallieni a eu l'extrême obligeance de faire transporter de Majunga à Tananarive les huit grandes caisses qui en contenaient les diverses parties. A défaut de mécanicien ajusteur, je l'ai remontée avec l'aide d'un maçon indigène.

» La lunette équatoriale d'Eichens que m'avait confiée le regretté amiral Mouchez avait été très endommagée, en 1895, par les pillards.

Entre autres choses, ils emportèrent la plaque de fonte qui surmonte le pied parallactique, les coussinets inférieurs adhérents à cette plaque, et dans lesquels tourne l'axe du cercle horaire, la console qui supporte le mouvement d'horlogerie, le levier de déclenchement de ce même mouvement avec l'engrenage du cercle horaire, la vis régulatrice de l'axe, les crapaudines sur lesquelles repose le pied de l'instrument. D'après mes modèles et sous ma direction, des ouvriers malgaches ont fondu ou fabriqué chacune des pièces que je viens d'énumérer. Malgré leur imperfection au point de vue artistique, elles assurent d'une manière satisfaisante le fonctionnement de la lunette équatoriale.

» J'ai reconstruit l'abri météorologique d'après le même plan et au même endroit que le précédent. J'y ai installé le psychromètre d'August, l'évaporomètre Piche, les thermomètres maxima et minima, un thermographe et un hygrographe Richard.

» Il est regrettable que je n'aie pu renvoyer en France toutes les parties avariées des instruments astronomiques, magnétiques et météorologiques; mais, ayant reçu de la colonie la somme de 10 000<sup>fr</sup> à titre d'encouragement, et prévenu que je n'avais droit à aucune indemnité, j'en ai été réduit à réparer moi-même la plupart des instruments détériorés, et à ne construire momentanément que les deux tiers de l'édifice (¹).

#### CORRESPONDANCE.

M. G.-G. Stokes, élu Associé étranger, adresse ses remercîments à l'Académie.

M. MITTAG-LEFFLER, M. von ZITTEL, M. W. PFEFFER, élus Correspondants, adressent leurs remercîments à l'Académie.

<sup>(1)</sup> En même temps que cette Notice sur la disposition du nouvel observatoire, j'adresse à l'Académie: 1° le cinquième Volume des Observations météorologiques faites en 1893 à Tananarive et dans sept stations secondaires réparties dans toute l'île (Tamatave, Arivonimanao, Fianarantsoa, Vohémar, Diego-Suarez, Nosy-Vé et Fort-Dauphin), volume de 297 pages; 2° un recueil de Mélodies malgaches, transcrites pour la plupart dans le cours de mes missions scientifiques.

M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire dans la personne de M. Eug. Beltrami, Correspondant pour la Section de Mécanique, décèdé à Rome le 18 février 1900.

ASTRONOMIE. — Observations de la comète Giacobini (1900, janvier 31), faites à l'Observatoire de Paris (équatorial de la tour de l'Ouest de 0<sup>m</sup>, 305 d'ouverture); par M. G. BIGOURDAN, communiquées par M. Lœwy.

| Date.      | Étoile<br>de |           | ***          | Nombre de |               |
|------------|--------------|-----------|--------------|-----------|---------------|
| 1900.      | comparaison. | Grandeur. | $\Delta R$ . | ΔØ.       | comparaisons. |
| Février 24 | 377 BD + 0°  | 9         | +0.24,05     | —i'.49",6 | 2:2           |
| 24         | 377 BD + 0   | . 9       | +0.23,23     | -1.42,3   | 4:4           |
| 24         | 377 BD + 0   | 9         | -+o.22,8o    | —ı.36,o   | 4:4           |
| 24         | 377 BD + 0   | 9         | +0.22,66     | -1.30,6   | .4:4          |

#### Position de l'étoile de comparaison.

|             | Asc. droite         |           | Déclinaison |           |                 |
|-------------|---------------------|-----------|-------------|-----------|-----------------|
| Date.       | moyenne             | Réduction | moyenne     | Réduction |                 |
| 1900.       | 1900,0.             | au jour.  | 1900,0.     | au jour.  | . Autorité.     |
| Février 24, | h m s<br>2.12. 3,14 | +0,92     | +1.2.45,3   | +0,4      | 137 Weisse, IIb |

#### Positions apparentes de la comète.

| Date:      | Temps<br>moyen<br>de Paris. | Ascension droite apparente. | Log. fact.<br>parallaxe. | Déclinaison<br>apparente. | Log. fact. |
|------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------------|------------|
| Février 24 | h m s                       | h m s<br>2.12.28,11         | 7,485                    | +1°. 0′.56°, 1            | 0,817      |
| 24         | 7.34.42                     | 2.12.27,29                  | $\overline{1},502$       | +1. I. 3,4                | 0,818      |
| 24         | 7.41.27                     | 2.12.26,86                  | T,511                    | +1.1.9,7                  | 0,818      |
| 24         | 7.47.56                     | 2.12.26,72                  | 7,519                    | +1.1.15,1                 | 0,818      |

- » Remarque. Ces observations ont été faites par angle de position et distance.
- » La comète, semblable à une nébuleuse de la classe II-III ou III, est arrondie, sans queue, plus brillante vers la région centrale, et présente un petit point ou noyau stellaire, accompagné d'autres plus faibles encore. Diamètre total : 50″ environ.

ASTRONOMIE. — Observations de la comète Giacobini (1900, a) faites à l'observatoire de Besançon (équatorial coudé). Note de M. P. Chofardet, communiquée par M. L.-J. Gruey et présentée par M. Lœwy.

|                |          | Comète            | – Étoile.         | Nombre           |
|----------------|----------|-------------------|-------------------|------------------|
| Dates.<br>1900 | Étoiles. | Ascension droite. | Distance polaire. | de comparaisons. |
| Février 16     | $\alpha$ | m s<br>+1.21,10   | +12.23°,0         | 9:6              |
| 21             | b        | -o.31,6o          | -5.36,4           | 9:6              |
| 21             | b        | -0.32,93          | - 6. o, i         | 12:6             |

#### Positions des étoiles de comparaison.

| Étoiles<br>de | Ascension<br>droite<br>moyenne | Réduction<br>au | Distance polaire | Réduction<br>au |                             |
|---------------|--------------------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------------------|
| compar.       | 1900,0.                        | jour.           | 1900,0.          | jour.           | Autorités.                  |
| a             | 2.22.16,60                     | +1,06           | 91.27.53,6       |                 | Weisse, 323, IIh.           |
| ь             | 2.16.49,17                     | +0,97           | 90. 3.39,5       | o, I            | Yarnall, 1055 (69 Baleine). |

#### Positions apparentes de la comète.

|            | Temps moyen | Ascension · |            | Distance   |             |
|------------|-------------|-------------|------------|------------|-------------|
| Dates.     | de          | droite      | Log. fact. | polaire ·  | Log. fact.  |
| 1900.      | Besançon.   | apparente.  | parallaxe. | apparente. | parallaxe.  |
| Février 16 | 7.36.47     | 2.23.38,76  | 7,450      | 91.40.17,0 | $0,819_{n}$ |
| 21         | 7.30.10     | 2.16.18,54  | Т,485      | 89.58. 3,0 | 0,811n ·    |
| 21         | 7.56.45     | 2.16.17,21  | 7,523      | 89.57.39,3 | 0,811n      |

La comète est ronde avec un léger noyau central de 13° grandeur. Son diamètre apparent est d'environ 1'.

ASTRONOMIE. — Sur l'application de la Nomographie à la prédiction des occultations d'étoiles par la Lune. Note de M. MAURICE D'OCAGNE, présentée par M. O. Callandreau.

- « Dans un Mémoire publié récemment (†), M. L. Cruls ramène la prédiction des occultations d'étoiles par la Lune au calcul suivant :
  - » Si H représente l'angle horaire local de la Lune à l'instant de la con-

<sup>(1)</sup> Méthode pour déterminer les heures des occultations d'étoiles par la Lune,

jonction vraie,  $\varphi'$  la latitude géocentrique du lieu de l'observation, p' une quantité auxiliaire liée à la variation d'ascension droite de la Lune et que donne la *Connaissance des Temps*, et si l'on pose (1)

$$k = \frac{15\cos\varphi'}{p'},$$

$$(2) m=1-0,018\cos H\cos \varphi',$$

(3) 
$$K = mk$$
,

on a le retard  $\frac{\theta}{15}$  de la conjonction apparente sur la conjonction vraie par la résolution de l'équation

(4) 
$$\theta = K \sin(H + \theta).$$

» Il suffit d'ailleurs de poser  $H+\theta=\tau$  pour ramener cette dernière équation à la forme de celle de Képler

(4') 
$$\tau - K \sin \tau = H.$$

- » On peut remarquer que l'application répétée du principe des doubles alignements (*Traité de Nomographie*, Chap. III, Sect. V, A) permet de représenter simultanément les quatre équations (1), (2), (3), (4') sur *un seul abaque* ne comportant comme éléments cotés que des points.
- » En désignant par  $l_1$ ,  $l_2$ ,  $l_3$  des modules et par  $\lambda$  un paramètre, dont on fixera les valeurs en vue de la meilleure disposition à donner à l'abaque, on définira séparément les abaques des quatre équations ci-dessus par rapport à des axes parallèles Au et Bv, au moyen des formules suivantes  $\binom{2}{2}$ :

Abaque (I) 
$$\begin{cases} (p') \dots & u = -l_1 \frac{p'}{a}, \\ (\varphi') \dots & \varphi = l_2 \cos \varphi', \\ (k) \dots & l_2 k u + l_1 \varphi = 0. \end{cases}$$
(Échelle située sur l'axe AB des origines.)

Rio de Janeiro; 1899. M. Cruls fait remarquer que l'équation (4) ci-dessus se trouve aussi dans la méthode du docteur C. Stechert qui, pour le reste, diffère de la sienne.

<sup>(1)</sup> En supposant le rayon géocentrique local égal à 1, ce qui, pour la représentation graphique, est sans inconvénient.

<sup>(2)</sup> Les abaques (I), (II) et (III) sont du type représenté par la fig. 73 (p. 172), l'abaque (IV) est celui de la fig. 84 (p. 195) du Traité de Nomographie. Nous renvoyons à ce qui est dit à cet endroit pour la construction de l'échelle curviligne (7).

Abaque (II) 
$$\begin{cases} (m) \dots & u = -\lambda l_1 m, \\ (\varphi') \dots & v = l_2 \cos \varphi', \\ (H)_0 \dots & l_2 u - \lambda l_1 b \cos H. v + \lambda l_1 l_2 = 0. \end{cases}$$

(Échelle située sur la droite joignant l'origine B au point de A u correspondant à m=1.)

Abaque (III) 
$$\begin{cases} (m) \dots & u = -\lambda l_1 m, \\ (K) \dots & \varrho = \lambda l_2 K, \\ (k) \dots & l_2 k u + l_1 \varrho = 0. \end{cases}$$
Abaque (IV) 
$$\begin{cases} (II)_1 \dots & \iota = l_3 H, \\ (K) \dots & \varrho = \lambda l_2 K, \\ (\tau) \dots & \lambda l_2 u + l_3 \sin \tau \cdot \varrho - \lambda l_2 l_3 \tau = 0. \end{cases}$$
(Échelle curviligne.)

» On voit que, par le choix qui a été fait pour les modules :

Les abaques (!) et (II) ont la même échelle 
$$(\varphi')$$
,

" (!) et (!II) "  $(k)$ ,

" (!I) et (!II) "  $(m)$ ,

" (!II) et (!V) "  $(K)$ .

- » On pourra donc rapporter les quatres abaques aux mêmes axes  $\mathbf{A}u$  et  $\mathbf{B}v$ . Toutefois, pour plus de netteté, il vaudra mieux ne le faire que pour les trois premiers, le quatrième ayant en commun avec eux l'axe  $\mathbf{B}v$ , mais avec un autre axe  $\mathbf{A}u$  que nous désignerons par  $\mathbf{A}_1u_1$ .
- » Les axes Au et Bv portant chacun deux échelles, celles-ci peuvent être marquées de part et d'autre de ces axes. D'ailleurs, suivant la remarque faite dans le Traité de Nomographie (p. 215), les échelles (k), (m) et (K) n'intervenant que comme lignes de pivots peuvent être réduites à leur support pourvu d'une graduation absolument quelconque destinée seulement au repérage des pivots. A cet effet, on pourra se servir respectivement pour les pivots (m) et (K) des graduations (p') et  $(\varphi')$ .
  - » Le mode d'emploi de l'abaque résultant peut s'énoncer ainsi :
- » Prendre le point (k) aligné sur les points (p') et  $(\varphi')$ , le point (m) [repéré sur la graduation (p')] aligné sur les points  $(\varphi')$  et  $(H)_0$ , le point (K) [repéré sur la graduation  $(\varphi')$ ] aligné sur les points (k) et (m), enfin le point  $(\tau)$  aligné sur les points (K) et  $(H)_1$ .
  - » Nous comptons revenir avec plus de détail sur ce sujet. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur la méthode de Neumann et le problème de Dirichlet. Note de M. A. Korn, présentée par M. Picard.

« Dans une Note (1) sur la méthode de Neumann et le problème de Dirichlet, M. W. Stekloff est arrivé à une démonstration de la méthode de la movenne arithmétique de M. Neumann, qui est à peu près la même que celle que j'ai publiée il y a un an dans mon Cours sur la théorie du potentiel (2). Ma démonstration, comme celle de M. Stekloff, a pour base le Mémoire ingénieux (3) de M. Poincaré, et nous avons éliminé tous les deux de la même manière la restriction de M. Poincaré, que l'existence d'une solution soit préalablement établie. Pour rendre la démonstration complète, il fallait encore éliminer une autre condition de M. Poincaré, l'existence d'une certaine transformation à l'aide de laquelle on puisse transformer la surface donnée en sphère. Comme l'existence de cette transformation ne peut être facilement démontrée pour toutes les surfaces, je me suis borné à un cas très général, dans lequel on peut l'établir sans difficulté, mais il résulte clairement de ma démonstration qu'elle reste toujours rigoureuse, pourvu que la transformation de M. Poincaré existe et que la fonction f donnée sur la surface soit continue avec ses deux premières dérivées (4). On peut remplacer ·la condition 4° de M. Stekloff par cette condition, car la condition 4° de M. Stekloff en est, comme il résulte déjà du Mémoire de M. Poincaré, une simple conséquence. »

GÉOMÉTRIE. — Sur les équations cinématiques fondamentales des variétés dans l'espace à n dimensions. Note de M. N.-J. HATZIDAKIS, présentée par M. G. Darboux.

« 1. On peut substituer à la théorie analytique des surfaces, fondée par Gauss, une théorie tout à fait équivalente et purement cinématique, comme l'a fait M. Darboux (Surfaces, Livres I et V).

<sup>(1)</sup> Comptes rendus du 12 février.

<sup>(2)</sup> Lehrbuch der Potentialtheorie; Berlin, 1899.

<sup>(3)</sup> Acta mathematica, t. XX.

<sup>(\*)</sup> La continuité des deuxièmes dérivées peut être remplacée par des conditions un peu plus générales, sur lesquelles je ne veux pas insister davantage.

» 2. Les équations fondamentales entre rotations et translations, dans cette théorie, ont été étendues, par M. Craig (American Journal of Mathematics, Vol. XX; 1898), aux variétés d'un espace à quatre dimensions. Dans un travail qui va paraître dans le même Recueil en juillet ou octobre, nous avons envisagé la question dans le cas général d'un espace à n dimensions. Nous nous bornons ici à donner les équations cinématiques fondamentales d'une variété à deux dimensions ou surface dans cet espace général. Pour une variété à k dimensions (1 < k < n), on aura évidemment  $\frac{k(k-1)}{2}$  séries d'équations de la forme de celles qui suivent, avec la seule différence qu'au lieu des p, p', nous aurons les  $p^{(m)}$ ,  $p^{(n)}$ , avec toutes les combinaisons possibles des indices m, n, deux à deux

$$(m=1, 2, ..., k),$$
  
 $(n=1, 2, ..., k).$ 

» 3. Équations fondamentales des surfaces dans l'espace à n dimensions.

$$\frac{\partial p_{1i}}{\partial v} - \frac{\partial p'_{1i}}{\partial u} = \sum_{\lambda=i+1}^{n} (p'_{i\lambda}p_{4\lambda} - p_{i\lambda}p'_{i\lambda}) - \sum_{\tau=1}^{i-1} (p'_{\tau_i}p_{4\tau} - p_{\tau_i}p'_{1\tau}) \\
(i = 2, 3, ..., n), \\
\frac{\partial p_{23}}{\partial v} - \frac{\partial p'_{23}}{\partial u} = \sum_{\lambda=4}^{n} (p'_{5\lambda}p_{2\lambda} - p_{3\lambda}p'_{2\lambda}) + (p'_{13}p_{42} - p_{43}p'_{42}), \\
\frac{\partial p_{2i}}{\partial v} - \frac{\partial p'_{2i}}{\partial u} = \sum_{\lambda=i+1}^{n} (p'_{i\lambda}p_{2\lambda} - p_{i\lambda}p'_{2\lambda}) + (p'_{1i}p_{42} - p_{4i}p'_{42}) \\
- \sum_{\tau=3} (p'_{\tau_i}p_{2\tau} - p_{\tau_i}p'_{2\tau}) \\
(i = 4, 5, ..., n), \\
\frac{\partial p_{3i}}{\partial v} - \frac{\partial p'_{34}}{\partial u} = \sum_{\lambda=i+1}^{n} (p'_{i\lambda}p_{3\lambda} - p_{4\lambda}p'_{5\lambda}) + \sum_{\tau=1}^{2} (p'_{\tau_i}p_{\tau_3} - p_{\tau_i}p'_{\tau_3}), \\
\frac{\partial p_{3i}}{\partial v} - \frac{\partial p'_{3i}}{\partial u} = \sum_{\lambda=i+1}^{n} (p'_{i\lambda}p_{3\lambda} - p_{i\lambda}p'_{5\lambda}) + \sum_{\tau=1}^{2} (p'_{\tau_i}p_{\tau_3} - p_{\tau_i}p'_{\tau_3}) \\
- \sum_{\tau=i} (p'_{\tau_i}p_{3\tau} - p_{\tau_i}p'_{\tau_3}), \\
(i = 5, 6, ..., n),$$

$$\frac{\partial p_{kk+1}}{\partial v} - \frac{\partial p'_{kk+1}}{\partial u} = \sum_{i,=k+1}^{n} (p'_{k+1,\lambda} p_{k\lambda} - p_{k+1,\lambda} p'_{k\lambda}) + \sum_{\tau=1}^{k-1} (p'_{\tau,k+1} p_{\tau k} - p_{\tau,k+1} p'_{\tau k}),$$

$$\frac{\partial p_{ki}}{\partial v} - \frac{\partial p'_{ki}}{\partial u} = \sum_{\lambda=i+1}^{n} (p'_{i\lambda} p_{k\lambda} - p_{i\lambda} p'_{k\lambda}) + \sum_{\tau=1}^{k-1} (p'_{\tau i} p_{\tau k} - p_{\tau i} p'_{\tau k})$$

$$- \sum_{\tau=k+1} (p'_{\tau i} p_{k\tau} - p_{\tau i} p'_{k\tau})$$

$$(i = k+2, k+3, \ldots, n),$$

$$\frac{\partial p_{n-2,n-1}}{\partial v} - \frac{\partial p'_{n-2,n-1}}{\partial u} = (p'_{n-1,n}p_{n-2,n} - p_{n-1,n}p'_{n-2,n}) + \sum_{\substack{\tau=1 \\ \tau=1}}^{n-3} (p'_{\tau,n-1}p_{\tau,n-2} - p_{\tau,n-1}p'_{\tau,n-2}),$$

$$\frac{\partial p_{n-2,n}}{\partial v} - \frac{\partial p'_{n-2,n}}{\partial u} = \sum_{\substack{\tau=1 \\ \tau=1}}^{n-3} (p'_{\tau,n}p_{\tau,n-2} - p_{\tau,n}p'_{\tau,n-2}) + (p'_{n-1,n}p_{n-2,n-1} - p_{n-1,n}p'_{n-2,n-1}),$$

$$\frac{\partial p_{n-1,n}}{\partial v} - \frac{\partial p'_{n-1,n}}{\partial u} = \sum_{\substack{\tau=1 \\ \tau=1}}^{n-2} (p'_{\tau,n}p_{\tau,n-1} - p_{\tau,n}p'_{\tau,n-1}).$$

» Ces équations entre les rotations p et p' seules sont au nombre de  $\frac{n(n-1)}{2}$ . Il y a, en outre, entre rotations et translations, les n équations suivantes :

$$\frac{\partial \xi_{k}}{\partial v} - \frac{\partial \xi'_{k}}{\partial u} = \sum_{i=1}^{k-1} (\xi'_{i} p_{ik} - \xi_{i} p'_{ik}) - \sum_{i=k+1}^{n} (\xi'_{i} p_{ki} - \xi_{i} p'_{ki})$$

$$(k = 1, 2, 3, ..., n).$$

- » On a donc, en tout,  $\frac{n(n+1)}{2}$  équations cinématiques fondamentales. Pour n=3, on retrouve les six équations de M. Darboux; pour n=4, les dix de M. Craig (loc. cit.).
- » 4. Pour que les déplacements définis par les p et les  $\xi$  soient ceux du polyèdre principal d'une variété à k dimensions (1 < k < n), il faut évidemment et il suffit que l'on ait les équations

$$\xi_{k+1}^{(\sigma)} = \xi_{k+2}^{(\sigma)} = \ldots = \xi_n^{(\sigma)} = 0 \quad (\sigma = 1, 2, 3, \ldots, k),$$

qui expriment que les déplacements de l'origine du polyèdre ont lieu per-

pendiculairement à la variété linéaire à n-k dimensions, normale à la variété donnée (voir Darboux, Surfaces, t. II, p. 348). »

## OPTIQUE. — Sur le mouvement lumineux et les formules de Fourier. Note de M. Gouy.

- « La récente Communication de M. Carvallo (1) me fournit encore (2) l'occasion d'insister sur quelques points de la théorie du mouvement lumineux. Je ne reviendrai pas sur la question des vibrations amorties, qui me paraît épuisée, et j'arrive à ce qui concerne la lumière constante.
  - » Dans mon travail de 1886 (3), on trouve les lignes suivantes :
- » Le problème devient très simple si l'on considère les mouvements lumineux constants, c'est-à-dire ceux qui donnent des phénomènes indépendants du temps, ce qui est le cas ordinaire. Si nous faisons passer les rayons émis par une source lumineuse constante à travers un système optique fixe quelconque, l'expérience montre que l'intensité lumineuse en un point quelconque est sensiblement constante, c'est-à-dire que, si elle subit des variations, celles-ci sont assez rapides pour être insensibles à l'observateur, qui ne peut apprécier que l'intensité moyenne dans un intervalle comprenant nécessairement un grand nombre de vibrations.
- » Comme on le voit, cette expression de lumière constante est prise dans son sens usuel et expérimental. Cette constance peut se trouver réalisée de bien des manières, qu'il n'est pas nécessaire de connaître; l'essentiel, c'est qu'en pareil cas il suffit, pour prévoir les phénomènes, de pouvoir calculer l'intensité moyenne au point considéré, puisque cette intensité moyenne est tout ce que peut percevoir l'observateur, et qu'elle reste invariable pour lui pendant toute la durée de l'expérience.
- » Or, le théorème que j'ai établi (\*) donne précisément cette intensité moyenne, dans un intervalle de temps quelconque, mais très grand par rapport aux périodes vibratoires, et dès lors la question est définitivement résolue. Sans doute, on peut désirer savoir plus en détail le mécanisme des phénomènes, et traiter ces questions sans faire usage des formules de Fourier; cela n'est pas toujours possible, car les mouvements simples sont

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 12 février.

<sup>(2)</sup> Voir ma Note des Comptes rendus, 29 janvier.

<sup>(3)</sup> Sur le mouvement lumineux (Journal de Physique), 1886.

<sup>(4)</sup> Loc. cit. Ce théorème a été parfois cité et interprété d'une manière erronée.

le plus souvent les seuls dont les lois de propagation soient bien connues, mais ce calcul direct, quand il est possible, ne saurait donner des résultats différents. On trouvera quelques exemples intéressants de ces vérifications dans un Mémoire de M. A. Schuster (1).

- » M. Carvallo ne conteste pas le théorème que je viens de rappeler, mais il échappe à ses conséquences en mettant en doute la légitimité de l'emploi des formules de Fourier, et s'exprime ainsi:
- » Je ne puis admettre ce raisonnement trop simpliste, à cause du nombre immense de discontinuités que présentent les fonctions envisagées dans un intervalle de temps insensible, chaque point incandescent étant, presque à chaque instant, le siège d'une perturbation brusquement naissante. Il y a là comme un chaos où semblent devoir échouer toutes les méthodes d'analyse, notamment ici les belles formules de Fourier (Comptes rendus, 15 janvier).
- » L'intervalle envisagé par M. Gouy embrasse un ensemble de perturbations très complexe. Chacune naît brusquement, et s'éteint pour être remplacée par une autre, et cela en chaque point incandescent. Je ne crois pas légitime d'appliquer la formule de Fourier à un ensemble aussi confus et rempli de discontinuités de toutes sortes (Comptes rendus, 12 février).
- » Nous sommes ici dans le domaine mathématique, où un peu plus de précision serait désirable. Le nombre des termes importe peu, s'il est fini; on applique tous les jours les théorèmes généraux de la Mécanique à des ensembles d'un nombre immense de molécules, et personne ne s'étonne plus de voir calculer la marche des ondes sonores qui s'entre-croisent en tous sens dans l'air. L'essentiel, ce n'est pas que la fonction considérée soit plus ou moins simple, c'est qu'elle soit de telle nature qu'on puisse légitimement lui appliquer le procédé de calcul dont on fait usage. M. Carvallo ne croit pas qu'il soit légitime ici d'appliquer les formules de Fourier; c'est là le point à examiner.
- » Le mot de discontinuités qu'emploie l'auteur a sans doute dépassé sa pensée. On ne saurait admettre que la vitesse vibratoire soit discontinue, puisque l'accélération ne peut devenir infinie; quand on parle de vibrations naissant subitement, ou s'éteignant de même, on sait bien que cela n'est pas rigoureux au point de vue mathématique, et c'est justement de cela qu'il s'agit.
- » Du reste ces « discontinuités de toutes sortes » ne seraient pas un obstacle. D'après le Mémoire classique de Dirichlet (²), la vitesse vibra-

74

<sup>(1)</sup> Philosophical Magazine, t. XXXVII, p. 509.

<sup>(2)</sup> Journal de Crelle, t. 4.

toire pourra être représentée par la série de Fourier dans un intervalle fini quelconque, pourvu que, dans cet intervalle, ses discontinuités, ainsi que ses maxima, soient en nombre fini. Je ne crois pas qu'on puisse mettre en doute que ces conditions soient en effet réalisées.

» Il me semble que, sur cette question de la légitimité du développement de Fourier, l'opinion unanime a été jusqu'ici que les fonctions qui expriment les phénomènes naturels satisfont toujours aux conditions, du reste très larges, qui légitiment ce développement; quand Fourier et ses imitateurs représentaient ainsi leurs fonctions arbitraires, ils croyaient bien obtenir les solutions générales des problèmes qu'ils abordaient, et ne pensaient pas laisser de côté certains cas susceptibles de se trouver réalisés dans la nature. On ne saurait adopter l'opinion contraire sans rejeter une notable partie de la physique théorique, et assurément ce ne sera pas sans de bonnes raisons mathématiques, que M. Carvallo ne me semble pas apporter dans le débat.

» Celui-ci me paraît arrivé à son terme; pour répondre aux objections et aux doutes émis par un savant distingué, j'ai passé en revue les points essentiels de la théorie, et le reste se trouve exposé avec des développements suffisants dans le travail cité plus haut, et dans les publications de divers auteurs. »

PHYSIQUE. — Sur l'interprétation de l'effet thermomagnétique dans la théorie de Voigt. Note de M. G. Moreau, présentée par M. J. Violle.

« Je demande à l'Académie la permission de montrer que mon interprétation (¹) de l'effet thermomagnétique de Nernst diffère de celle de M. Voigt (²) et qu'elle paraît confirmée par l'expérience.

» I. Je considère une chaîne formée par un métal M et du plomb, les soudures étant à des températures différentes. En un point (x, y, z) de M, si X, Y, Z sont les composantes de la force électromotrice thermo-électrique par unité de longueur, on a, d'après M. Voigt,

(1) 
$$X = \theta' \frac{\partial T}{\partial x}$$
,  $Y = \theta' \frac{\partial T}{\partial y}$ ,  $Z = \theta' \frac{\partial T}{\partial z}$  où  $\theta' = \frac{\partial \theta}{\partial T}$ ,

 $\theta$  est une fonction de la température absolue T et caractérise le métal M.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 15 janvier 1900.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 5 février 1900.

» On déduit facilement des équations (1), pour la force électromotrice du couple, le courant allant du métal au plomb à travers la soudure chaude,

$$\mathbf{E}_{\mathbf{T}}^{\mathbf{T}+d\mathbf{T}} = [(\mathbf{\Theta}_{\mathtt{M}})_{\mathtt{T}+d\mathtt{T}} - [(\mathbf{\Theta}_{\mathtt{M}})]_{\mathtt{T}} - [(\mathbf{\Theta}_{\mathtt{Pb}})_{\mathtt{T}+d\mathtt{T}} - (\mathbf{\Theta}_{\mathtt{Pb}})_{\mathtt{T}}],$$

d'où pour le pouvoir thermo-électrique de M, par rapport au plomb,

(2) 
$$\varphi = \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{T}} = \Theta_{\mathbf{M}}' - \Theta_{\mathbf{Pb}}'.$$

» Par ailleurs, M. Voigt établit pour la chaleur spécifique  $\sigma_T$  du métal M (en mesures mécaniques)

 $\dot{\sigma}_{\mathrm{T}} = -\mathrm{T} \, \frac{\partial^2 \Theta_{\mathrm{M}}}{\partial \mathrm{T}^2} \cdot$ 

» Cette formule appliquée au plomb où  $\sigma_T = 0$ , nous donne  $\theta'_{Pb} = constante$ . En admettant que cette constante est nulle, la formule (2) donne

$$(3) \qquad \qquad \phi = \Theta_{M}'$$

» II. Supposons qu'une lame mince du métal M soit placée dans un champ magnétique H, normalement aux lignes de force, le plan des XY coïncidant avec le plan de la lame qui sera traversée par un courant de chaleur allant dans la direction OY. Les équations (1) donnent

$$X = 0$$
,  $Y = \theta'_M \frac{\partial T}{\partial y}$ ,  $Z = 0$ .

» M. Voigt suppose que la force électromotrice Y tourne sous l'action du champ comme la force électromotrice du courant primaire dans le phénomène de Hall. On obtient alors, suivant l'axe OX, une force électromotrice transversale X<sub>1</sub> qui, rapportée à l'unité de longueur, est

$$X_1 = -\frac{c}{\rho} \, \theta_M' \, \frac{\partial T}{\partial y} H, \qquad \qquad \left\{ egin{aligned} c, \ coefficient \ de \ Hall, \ 
ho, \ résistivité \ du \ métal, \end{aligned} 
ight.$$

ou, d'après l'équation (3),

(4) 
$$X_{1} = -\frac{c}{\rho} \varphi \frac{\partial T}{\partial y} H.$$

» Cette formule (4) donne l'effet thermomagnétique d'après M. Voigt.

» III. En admettant que, seules, les forces électromotrices thermo-électriques relatives à l'effet Thomson tournent sous l'action du champ, j'ai obtenu la formule

$$X_2 = KH \frac{\partial T}{\partial v}$$

où  $K = \frac{\sigma c}{\rho}$ ,  $\sigma$  étant la chaleur spécifique d'électricité.

$$\sigma = -T \frac{\partial \varphi}{\partial T};$$

donc

(5) 
$$X_2 = -\frac{c}{\rho} T \frac{\partial \varphi}{\partial T} H \frac{\partial T}{\partial \gamma}.$$

- » Les formules (4) et (5) sont assez différentes pour que l'expérience nous permette de conclure en faveur de l'une ou de l'autre.
- » Dans le Tableau suivant, j'ai comparé ces formules aux expériences de Nernst à 20°. Dans la cinquième colonne, j'ai reproduit les nombres de ma première Note rappelée plus haut.

$$c_{20} \text{ (Nernst)}. \qquad \phi_{20}. \qquad -\frac{c}{\rho} \phi_{20} \text{ (For. 4)}. \quad \mathbf{K} = \frac{\sigma c}{\rho} \text{ (For. 5)}. \quad \mathbf{K} \text{ obs. (Nernst)}.$$
 
$$\begin{array}{c} +8800 \\ -6400 \\ +6400 \\ +6400 \\ -2240 \\ -0,0097 \\ -0,0090 \\ -0,0026 \\ -0,0073 \\ -0,0015 \\ -0,00156 \\ -0,00156 \\ -0,00052 \\ -0,00060 \\ -0,00052 \\ -0,00060 \\$$

- » Dans la seconde et les trois dernières colonnes, le signe + indique que le phénomène a le sens de l'action du champ magnétique sur le courant primaire de Hall. Les valeurs du pouvoir thermo-électrique  $\varphi_{20}$  ont été déduites des observations de Mathiessen et Tait. Pour le bismuth, M. Voigt a pris 6400. Pour ce corps, la vérification me paraît illusoire, car tous les éléments qui interviennent varient avec le champ magnétique.
- » On peut ajouter au Tableau précédent celui qui résulte de mes propres recherches (1) au zéro centigrade. Pour les trois corps étudiés, j'ai déterminé, sur le même échantillon, les coefficients c,  $\varphi$ ,  $\sigma$ ,  $\rho$  et K (ces mesures sont indispensables pour une vérification rigoureuse des formules) et j'ai montré que l'équation (5) était exactement suivie.

» Il me semble résulter des nombres précédents que la formule (5) suit mieux les résultats expérimentaux que celle de M. Voigt: pour le fer et l'acier, celle-ci donne même un phénomène de sens opposé à celui qui est observé. Néanmoins, je me suis demandé si les écarts disparaîtraient

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 12 février 1900.

en admettant que  $\Theta'_{Pb}$  n'est pas nul. En ajoutant à  $\varphi$  dans l'équation (4) une constante égale à  $\Theta'_{Pb}$ , constante qu'on détermine de façon que la formule de M. Voigt suive exactement l'observation, on trouve des valeurs différentes en grandeur et en signe. Cette dernière hypothèse est donc inadmissible. Je crois alors pouvoir conclure que sous l'action du champ, seules les forces thermo-électriques relatives à l'effet Thomson, subissent l'effet Hall. Je tiens à ajouter que ma Note n'infirme en rien la théorie de M. Voigt en ce qui regarde les phénomènes thermo-électriques en dehors du champ. »

ÉLECTROCHIMIE. — Remarque relative à une Note récente de M. Th. Tomasina, sur la cristallisation métallique par transport électrique de certains métaux dans l'eau distillée; par M. D. Tommasi.

« En publiant sa Note insérée aux Comptes rendus de la séance du 5 février, M. Th. Tomasina paraît ignorer que, dans une Note présentée à l'Académie le 3 avril 1882, j'avais démontré que certains métaux peuvent fournir des dépôts cristallisés, s'ils sont employés comme anodes dans l'électrolyse de l'eau distillée. Qu'il me soit permis de rappeler ici, en quelques mots, les principaux faits que j'avais observés:

» 1° Dans un tube en U, rempli d'eau distillée, on plonge une anode en argent et une cathode en platine, reliées aux pôles d'une pile de six éléments de Bunsen. Après dix-huit heures, on retrouve toute la partie courbe du tube recouverte de cristaux constitués par un mélange d'oxyde d'argent et d'argent métallique.

» 2° Si, dans l'expérience précédente, on remplace l'anode en argent par une anode en cuivre, on obtient un très beau dépôt de cuivre cristallisé, adhérent aux parois du tube. On observe également un dépôt de cuivre sur la lame de platine servant de cathode ('). »

PHYSICO-CHIMIE. — De l'association des molécules chez les corps liquides.

Note de M. Daniel Berthelot, présentée par M. H. Becquerel.

« D'après la loi des états correspondants, la fonction f(p, v, t) = 0 relative à un fluide est entièrement définie par trois constantes caractéristiques

<sup>(1)</sup> Voir pour plus de détails mon Traité d'Électrochimie, p. 490.

de ce corps. Dès lors, si l'on connaît sa empérature critique  $T_c$ , sa pression critique  $p_c$  et son poids moléculaire M, on peut calculer sa densité d à une température T et à une pression p, aussi bien à l'état liquide qu'à l'état gazeux. Réciproquement, si l'on connaît  $p_c$ ,  $T_c$  et une densité quelconque d, liquide ou gazeuse, on peut en déduire M.

» Le facteur par lequel il faut multiplier la densité actuelle d'un fluide pour obtenir sa densité théorique (celle qu'il aurait au même point s'il suivait les lois des gaz parfaits) est  $v_m = K \frac{\pi v}{\theta}$ , en posant  $\pi = p : p_c$ ,  $\theta = T : T_e$ ,  $v = v : v_c$ . J'ai publié les courbes qui figurent la variation de la fonction  $v_m$ , si l'on admet l'équation de Van der Waals. Elles ne donnent de bons résultats que dans la mesure où l'équation de Van der Waals suit les isothermes expérimentaux. Cette équation, il est vrai, représente médiocrement la région qui s'étend du point critique à l'état gazeux parfait. Mais comme l'expérience montre que la loi des états correspondants s'applique encore dans cette région, il suffit, pour relier la densité du gaz très raréfié (c'est-à-dire son poids moléculaire) à sa densité critique, de savoir qu'il existe au point critique un rapport constant, le même pour tous les corps, entre le volume réel d'un fluide et son volume théorique calculé en le supposant à l'état de gaz parfait. Ce rapport, d'après les expériences de M. Amagat sur l'anhydride carbonique, peut être pris égal à 1:3,6.

» On rattachera ensuite la densité du liquide à la densité critique par l'équation de Van der Waals, légèrement modifiée. J'ai fait voir, en effet, qu'elle représente bien les isothermes liquides, au moins pour des pressions inférieures à  $20p_c$ , à condition de regarder le covolume comme fonction de la température. Je poserai donc

$$\pi = \frac{8\theta}{3\upsilon - \omega} - \frac{3}{\upsilon^2}.$$

» L'expérience montre que le facteur de température  $\omega$ , égal à 1 au point critique, prend la valeur 0,850 à la température  $T=0,5\,T_c$ , et que dans l'intervalle il peut être représenté par la formule empirique

$$\omega = e^{0,475(\theta-1)+0,300(\theta-1)^2}$$

» Ceci posé, nous avons tous les éléments nécessaires pour déduire le poids moléculaire d'un corps de sa densité liquide. Soit M' le poids ainsi calculé, soit M le poids moléculaire qui résulte de la formule chimique, je poserai i = M': M. Si le corps est normal, i sera voisin de 1; s'il est dissocié, on aura i < 1; si ses molécules sont associées, on aura i > 1.

» Considérons, par exemple, le sulfure de carbone. Ses constantes critiques sont  $t_c = 273^{\circ}$  C.,  $p_c = 79^{\text{atm}}$ ,  $d_c = 0.431$ . On en déduit M' = 73.4, comme M = 76.1, i = 0.964. Pour le chlorure d'éthyle, on a  $t_c = 182^{\circ}$  C.,  $p_c = 53^{\text{atm}}$ ,  $d_c = 0.329$ . On en déduit M' = 64.4; or M = 64.5; donc i = 0.999.

- » La valeur de *i* pour CS<sup>2</sup> diffère de 1 d'un peu plus de 3 pour 100. Cet écart est explicable par l'incertitude sur les données critiques, et par le fait que la loi des états correspondants n'est pas absolument rigoureuse. Au point critique, les molécules du sulfure de carbone et du chlorure d'éthyle ont donc les mêmes grandeurs qu'à l'état gazeux.
- » Voici maintenant les valeurs de i que l'on déduit des densités d liquides observées par M. Amagat jusque sous de fortes pressions :

Atmosphères.

|                       |                      |                |        |        |        |            | 1      |        |        |        |
|-----------------------|----------------------|----------------|--------|--------|--------|------------|--------|--------|--------|--------|
|                       |                      |                | 1.     | 200.   | 400.   | 500.       | 600.   | 800.   | 1000.  | 1200.  |
| 1                     | Isotherme de o°      | $d \dots$      | 1,293  | 1,312  | ))     | 1,337      | 1,345  | ı,360  | ı,373  | 1,386  |
| ie.                   | $(\theta = 0,500)$   | $i \dots$      | 0,965  | 0,962  | » ·    | 0,961      | 0,962  | 0,964  | 0,966  | 0,968  |
| Sulfure<br>carbone.   | Isotherme de 29°, 95 | (d             | 1,248  | ))     | »      | 1,301      | 1.309  | 1,324  | 1,340  | 1,354  |
|                       | $(\theta = 0,555)$   | ( i            | 0,966  | »      | ».     | 0,961      | 0,961  | 0,962  | 0,965  | 0,968  |
| de                    | Isotherme de 49°, 15 | $\int d \dots$ | 1,219  | ))     | >>     | ))         | n      | 1,304  | 1,319  | 1,334  |
| 1                     | $(\theta = 0,590) -$ | \ i            | 0,968  | ·, »   | , ú    | »          | » ·    | 0,964  | 0,965  | 0,967  |
| Chlorure<br>d'éthyle. | Isotherme de o       | $\{d, \dots$   | 0,9210 | 0,9436 | 0,9625 | » ·        | 0,9789 | 0,9930 | 1,0057 | 1,0177 |
|                       | $(\theta = 0,600)$   | $i \dots$      | 0,999  | 0,988  | 0,982  | . »        | 0,983  | 0,984  | 0,986  | 0,990  |
| hlo<br>éth            | Isotherme de 44°     | $\{d$          | , »    | »      | 0,9114 | »          | 0,9324 | 0,9496 | 0,9649 | 0,9790 |
| 00                    | $(\theta = 0,697)$   | ) i            | »      | » ·    | 0,988  | <b>»</b> , | 0,987  | 0,988  | 0,991  | 0,994  |

- » Les valeurs de *i* se confondent à 1 pour 100 près avec celles qu'on a déduites de la densité critique. Les molécules de ces corps ne manifestent aucune tendance à s'associer à l'état liquide.
- » Examinons maintenant la série des alcools. Voici les valeurs de i déduites des constantes critiques de MM. Ramsay et S. Young:

|                   | $t_c$ (centigr.). $p_c$ . |      | · d <sub>o</sub> , | M'.   | M.    | i.    |  |
|-------------------|---------------------------|------|--------------------|-------|-------|-------|--|
| Alcool méthylique | 240                       | 78,6 | 0,2705             | 40,24 | 32,03 | 1,256 |  |
| Alcool éthylique  | 243                       | 63,2 | 0,2750             | 51,34 | 46,05 | 1,115 |  |
| Alcool propylique | 263,7                     | 50,2 | 0,2752             | 67,06 | 60,07 | 1,116 |  |

- » Les valeurs de  $\iota$  sont nettement supérieures à l'unité. Les molécules des trois alcools, principalement de l'alcool méthylique, sont donc en partie associées au point critique. C'est ce qu'a déjà fait remarquer M. Young.
- » Voici maintenant les valeurs de i déduites des densités liquides observées par M. Amagat.

|       |    |   |       | ~     |    |    |  |
|-------|----|---|-------|-------|----|----|--|
| - A - | tm | 0 | P1 34 | , In  | OT | AC |  |
| - 2   |    | U | 5 L   | ,,,,, | CI |    |  |

|                      |  |           | 1.     | 100.   | 200.       | 400.   | 500.    | 700.   | 1000.  | 1300.  |
|----------------------|--|-----------|--------|--------|------------|--------|---------|--------|--------|--------|
| Alcool<br>méthylique | Isotherme de o   | $d \dots$ | 0,8140 | 0,8216 | 0,8287     | 0,8417 | 0,8476  | 0,8584 | 0,8730 | 0,8859 |
|                      | $(\theta = 0,5322)$  | <i>i</i>  | 1,284  | 1,282  | 1,281      | 1,282  | 1,283   | 1,286  | 1,292  | 1,298  |
|                      | Isotherme de 30°, 05   | $d \dots$ | 0,7798 | »      | <b>)</b> > | 0,8122 | 0,8187  | 0,8306 | 0,8470 | 0,8614 |
|                      | $(\theta = 0,5907)$  | <i>i</i>  | 1,283  |        |            | 1,279  | 15, 281 | 1,281  | 1,287  | 1,294  |
| Alcool<br>éthylique  | Isotherme de o   | ( d       | 0,8060 | 0,8134 | 0,8202     | 0,8326 | 0,8382  | 0,8489 | 0,8626 | 0,8754 |
|                      | $(\theta = 0,5291)$  | $i \dots$ | 1,107  | 1,103  | 1,099      | 1,099  | 1,098   | 1,099  | 1,105  | 1,111  |
|                      | $ \begin{array}{c} (\theta = 0.5291) \\ \text{Isotherme de } 30^{\circ}, 65 \\ (\theta = 0.5884) \end{array} $ | $d \dots$ | 0,7800 | »      | ))         | 0,8107 | 0,8172  | 0,8288 | 0,8438 | 0,8572 |
|                      | $(\theta = 0,5884)$  | i         | 1,119  | »      | >>         | 1,105  | 1,104   | 1,105  | 1,107  | 1,111  |
| Alcool<br>propylique | Isotherme de o°  | d         | 0,8193 | 0,8259 | 0,8322     | 0,8434 | 0,8486  | o,8585 | 0,8711 | 0,8829 |
|                      | $(\theta = 0, 5087)$   | <i>i</i>  | 1,111  | 1,105  | 1,100      | 1,096  | `1,096  | 1,096  | 1,097  | 1,117  |
|                      | Isotherme de 39°, 75   | $d \dots$ | 0,7873 | » ´    | »          | 0,8164 | 0,8226  | o,8336 | 0,8481 | 0,8610 |
|                      | $(\theta = 0.5827)$  | i         | 1,124  | »      | >>         | 1,100  | 1,099   | 1,099  | 1,099  | 1,102  |

- » Ce Tableau montre que, même sous de fortes pressions et à des températures relativement basses, les valeurs de *i* ne s'écartent pas plus des valeurs déduites de la densité critique que cela n'a lieu pour les corps normaux (¹). En d'autres termes, les alcools, à l'état liquide, obéissent à la loi des états correspondants. On doit conclure de là que les molécules liquides des trois alcools sont partiellement associées, mais que le facteur d'association est très peu influencé par la température et la pression et reste à peu près le même dans toute l'étendue de l'état liquide.
- » Si l'on essaie le même calcul sur les densités de l'eau, on trouve, au contraire, de notables variations de i. L'eau n'obéit pas à la loi des états correspondants, ses molécules sont fortement associées, mais le facteur d'association varie avec la température et la pression.
- » Pour traiter complètement ce cas, il faudrait voir ce que devient l'équation  $(p+a;v^2)(v+b)=mRT$  quand m, au lieu d'être constant, varie avec p et T, et quelle forme prend alors l'équation réduite. Une étude analytique sur ce point serait nécessaire pour discuter les expériences et déterminer exactement le facteur d'association. »

<sup>(1)</sup> Sauf pour l'alcool méthylique, où il y a une augmentation de 3 pour 100. Il se peut pourtant que cette différence tienne à ce que la densité critique 0,2705 de M. Young soit un peu basse et doive être portée à 0,275 (Voir Mathias, Journal de Physique, 3° série, t. II, p. 226; 1893).

CHIMIE. — De l'oxydation par voie de déshydrogénation au moyen des ferricyanures. Oxydation du camphre. Note de M. A. Étard, présentée par M. Henri Moissan.

« On admet encore que les agents d'oxydation peuvent être forts, moyens ou faibles.

» J'ai démontré, en 1881, que les résultats d'une oxydation dépendent uniquement de la nature spécifique des combinaisons qui se forment tout d'abord par addition et des transformations ultérieures de ces dernières. Ainsi, le chlorure de chromyle, un des corps les plus destructeurs que l'on connaisse, n'engendre que des matières faiblement oxydées et même réductrices: les aldéhydes.

» On sait que les permanganates, qui ont permis à M. Berthelot de réaliser des synthèses aujourd'hui classiques, ont été tout d'abord peu usités en Chimie organique comme trop violents. Depuis, ils sont entrés dans la pratique courante et R. Meyer a montré que ces corps ont, eux aussi, une action spécifique sur les corps lacunaires auxquels ils ajoutent H<sup>2</sup>O + O, soit 2(OH). Il arrive ainsi que ces corps fragiles, malgré la violence supposée de l'agent d'oxydation, sont convertis simplement en glycols.

» Il faut donc de plus en plus déterminer l'action définie de chacun des nombreux oxydants connus, par rapport aux fonctions des corps à oxyder et en vue des résultats à obtenir.

» L'étude de l'action chimique produite par les ferricyanures en solution alcaline se signale à l'attention par ce fait que sous le nom de réactif de Brouardel et Boutmy ils ont souvent été employés comme réactif coloré qualitatif, surtout pour les alcaloïdes.

» Les raisons qui précèdent m'ont engagé à rechercher le mode d'action des ferricyanures que K. Buchka en 1887 nomme encore oxydants faibles. Cette opinion ne me paraît pas avoir changé et, dans les expériences faites depuis cette époque, les ferricyanures ont été essayés comme oxydants de hasard, sans règle d'ensemble.

» Une expérience ancienne (¹) a par la suite attiré mon attention sur les propriétés spécifiques des ferricyanures. Quand on oxyde la nicotine par

<sup>(1)</sup> A. CAHOURS et A. ETARD, Comptes rendus, 1880.

les acides azotique ou chromique il se fait toujours un acide carboxylé, l'acide nicotianique, et la base perd du carbone. Avec les ferricyanures alcalins il ne se fait pas de carboxyle — CO<sup>2</sup> H. L'oxydation a lieu non par addition d'oxygène mais par simple perte d'hydrogène:

$$C^{10}H^{14}Az^2 + O^2 = C^{10}H^{10}Az^2 + 2HO^2$$
.

- » A la suite de cette observation j'ai relevé dans la bibliographie chimique plusieurs faits du même ordre et qui n'avaient pas été rattachés à une idée commune.
- » 1° Conversion de l'hydrotropine C8 H17 Az O en paratropine C8 H15 Az O (Ladenburg, Berichte; 1891).
- » 2° Déshydrogénation d'une éthylène-phénylène diamine  $C^6H^4Az^2 = C^2H^4$  en dérivé acétylénique  $C^6A^4Az^2 = C^2H^2$  (Merz, Berichte; t. XXII).
- » 3° Déshydrogénation de la thioanilide anisique C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>AzHCSC<sup>6</sup>H<sup>5</sup>OCH<sup>3</sup> passant à l'état de C<sup>6</sup>H<sup>4</sup> = SAz = C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>OCH<sup>3</sup> (K. Tust et L. Gattermann, *Berichte*; 1892).
- » 4º Conversion de l'oxyde de méthylquinolonium en une quinolone par perte de H² (H. Decker, *Berichte*; 1892).
- » 5° Les ammoniums des alkylpyridines deviennent des pyridones (Pechmann, Berichte; t. XXIV).
- » 6° L'amidoacétone H<sup>2</sup>Az CH<sup>2</sup> CO CH<sup>3</sup> perd de l'hydrogène et se double en un cycle paradiméthylé (S. Gabriel et Pinkus, *Berichte*; t. XXVI).
  - » 7° J'ai observé que la conicine se convertit aisément en «-propylpyridine.
- » Ces huit observations établissent déjà que le ferricyanure alcalin doit être considéré comme un instrument spécial de déshydrogénation des corps azotés.
- » Il n'y a pas de raison pour que les molécules non azotées présentant par leur constitution des hydrogènes en état d'être enlevés sans perte de carbone ne donnent pas de résultats analogues. C'est ce que j'ai voulu vérifier sur le camphre, matière exigeant des oxydants *forts*.
- » L'un des fragments de la molécule du camphre contient le groupement (i)

» Il y avait lieu de penser que le ferricyanure oxydant réputé faible, mais assurément spécifique, attaquerait tout d'abord l'hydrogène voisin du groupe CO. Cela se vérifie et par voie de conséquence le cycle devenu ins-

table prend, en outre, de l'oxygène, sans perdre de carbone et donne l'acide camphorique (2).

» L'expérience se réalise en emplissant une allonge de camphre solide ayant la grosseur de noisettes. Quelques heures après avoir rempli de ferricyanure alcalin brun, la liqueur se colore en jaune, il se dépose de gros cristaux de ferrocyanure sur le camphre et l'on peut faire passer une nouvelle dose de liqueur oxydante. Après séparation du ferrocyanure des eaux, par cristallisation, il est facile d'enlever l'acide camphorique produit au moyen de l'alcool et de l'identifier par les procédés connus.

Les ferrocyanures et ferricyanures forment, comme on sait, de nombreux précipités caractéristiques avec les alcaloïdes et d'autres matières azotées, l'acte d'addition primitif est donc évident dans ces cas. L'exemple que je viens de donner du camphre, celui des soudures acétyléniques de Baeyer font espérer qu'on trouvera des combinaisons de ferricyanures et de corps non azotés précédant l'oxydation sans perte de carbone.

» Conclusions. — 1º Les ferricyanures sont des oxydants spécifiques; 2º Ils agissent plus spécialement sur les corps azotés par déshydrogénation; 3º Il n'y a pas d'agents d'oxydation forts ou faibles, mais des points de combinaison et de décomposition dépendant des structures relatives de l'agent oxydant et du corps oxydé. »

CHIMIE MINÉRALE. — Sur l'iodure de dimercurammonium anhydre amorphe et cristallisé. Note de M. Maurice François, présentée par M. H. Moissan.

« Weyl dit avoir obtenu l'iodure de dimercurammonium anhydre en traitant sous pression l'iodure mercurique par l'ammoniaque liquéfiée; il le considère comme un corps très instable et à peine entrevu. On a considéré jusqu'ici l'iodure de dimercurammonium obtenu par l'action de l'ammoniaque sur l'iodure mercurique et sur l'iodure de mercurdiammonium, comme hydraté. Ou bien on lui attribuait la formule Hg²AzI, H²O; ou bien, faisant entrer l'oxygène dans sa constitution, on l'écrivait

$$HOHg \setminus Hg = Az - I,$$

formule dans laquelle HgOH est considéré comme un groupement monoatomique. L'étude de l'iodure de dimercurammonium me conduit à admettre qu'il est toujours anhydre. Sa formule répond à Hg<sup>2</sup>AzI; il est excessivement stable, contrairement à ce qu'en dit Weyl.

- » La préparation au moyen de l'ammoniaque concentrée agissant sur l'iodure de mercurdiammonium ou sur l'iodure mercurique donne l'iodure pur et anhydre, si l'on emploie un volume suffisant d'ammoniaque; mais elle exige de grandes quantités d'ammoniaque, elle est donc peu avantageuse. Il est plus rapide et plus économique de s'adresser à l'action déjà connue des solutions concentrées de potasse ou de soude sur l'iodure de mercurdiammonium, action limitée et réversible comme la précédente.
- » Iodure de dimercurammonium amorphe. 30gr d'iodure mercurique sont délayés soigneusement dans un mortier de verre dans 30cc d'ammoniaque (D = 923). On fait passer la pâte molle dans un flacon à émeri et on lave le mortier avec 30cc d'ammoniaque. On abandonne dans le flacon pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, on transvase la masse blanche (iodure de mercurdiammonium) du flacon dans un mortier et l'on ajoute 90cc de soude à 25gr par 100cc. On broie bien et l'on abandonne sous une cloche pendant cinq jours, en remuant de temps à autre la masse. On décante la soude claire sur un entonnoir garni d'un tampon de coton, on ajoute le précipité et l'on essore à la trompe.
- » La matière est reprise par 90° de soude à 25 pour 100 dans le mortier, laissée comme précédemment cinq jours et essorée à la trompe. On la reprend une troisième fois par 90° de soude à 25 pour 100, on fait passer dans une capsule et chauffer deux heures au bain-marie bouillant.
- » Il ne reste plus qu'à laver à l'eau par décantation et à sécher à 50°. On obtient 18gr d'iodure de dimercurammonium pur. L'analyse donne :

Mercure pour 100: 73,77; Iode pour 100: 23,56; Azote pour 100: 2,53.

- » On remarque que dans cette analyse, le mercure ayant été pesé à l'état de métal pur, son dosage ne peut comporter qu'une erreur par défaut.
  - » Théorie pour Hg2AzI:

Mercure pour 100: 73,93; Iode pour 100: 23,57; Azote pour 100: 2,60.

» Théorie pour Hg2AzIH2O:

Mercure pour 100: 71,55; Iode pour 100: 22,71; Azote pour 100: 2,50.

- » Iodure de dimercurammonium cristallisé. Jusqu'ici, ce corps n'avait été obtenu qu'amorphe; complètement insoluble, il ne peut être obtenu cristallisé par les moyens ordinaires. Cependant l'iodure de dimercurammonium est cristallisé toutes les fois que sa formation a été très lente.
- » D'autre part, si l'on prend les liquides en état d'équilibre résultant de l'action de l'ammoniaque concentrée sur un excès de Hg I², 2Az H² (1) et si on les additionne d'un volume suffisant d'ammoniaque, à la même concentration, la teneur en Az H<sup>4</sup>I libre, qui permettait à l'iodure de mercurdiammonium d'exister en solution, est abaissée;

l'équilibre est rompu; Hg I<sup>2</sup>, 2 Az H<sup>3</sup> dissous ne peut plus exister et se transforme en Hg<sup>2</sup> Az I. Or, au lieu de se déposer subitement, il se dépose lentement en cristaux très nets. On procède de la façon suivante:

- » On délaye au mortier 105° d'iodure mercurique dans 50° d'ammoniaque (D=0,923). Quand la masse est devenue blanche, on la fait passer dans un flacon à émeri contenant 700° de la même ammoniaque. On laisse huit jours en agitant une à deux fois par jour. Un volume de ce liquide filtré étant mélangé dans un flacon bien sec avec deux volumes d'ammoniaque pure de même densité, il se produit après vingt-quatre heures ou quarante-huit heures un dépôt de petits cristaux presque noirs, dépôt qui augmente pendant une dizaine de jours. On recueille ces cristaux sur un filtre et après dessiccation à l'air on les lave à l'éther. Le rendement est de 05°, 800 pour les proportions indiquées ci-dessus (T=20°).
  - » L'analyse fournit les chiffres suivants :

Mercure pour 100.. 73,64 Iode pour 100.. 23,51 Azote pour 100.. 2,61

» L'iodure de dimercurammonium cristallisé est pourpre foncé en masse. Les cristaux observés au microscope sont brun rouge foncé par transparence; leurs facettes sont d'une netteté remarquable. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — Sur le dosage de l'ammoniaque et de l'azote. Note de MM. A. VILLIERS et E. DUMESNIL, présentée par M. H. Moissan.

- « On a souvent signalé l'inexactitude des dosages acidimétriques, lorsqu'on opère en présence des sels ammoniacaux; l'erreur que l'on peut commettre, faible lorsqu'on emploie certains indicateurs, tels que le tournesol, peut, dans d'autres cas, par exemple avec la phtaléine du phénol, facilement atteindre 25 à 30 pour 100. Même lorsqu'on a recours aux indicateurs qui donnent les résultats les moins inexacts, les virages manquent de netteté et les méthodes acidimétriques perdent une grande partie de la précision qu'elles présentent en l'absence des sels ammoniacaux.
- » L'influence fâcheuse de ces derniers ne se fait pas seulement sentir sur les essais acidimétriques; elle est encore une cause constante d'erreur dans le dosage de l'ammoniaque par les procédés de Schlæsing, et dans celui de l'azote par le procédé de Will et Warrentrapp, modifié par Peligot, ou par le procédé de Kjeldahl. Suivant les indicateurs employés, les résultats sont plus ou moins inexacts; en outre, l'erreur, loin d'être constante, est d'autant plus grande que la neutralisation partielle par l'ammoniaque de l'acide sulfurique titré est plus avancée.
  - » Il est cependant inutile d'insister sur l'intérêt que présente cette

question. Le dosage de l'ammoniaque et de l'azote est un de ceux que l'on a à effectuer le plus fréquemment; il en est de même de celui de l'azote, soit dans les recherches de laboratoire, soit dans les analyses agricoles et industrielles, dont dépendent souvent des intérêts considérables. Or, il est certain que, jusqu'ici, ces dosages n'ont pu être faits que d'une manière approximative.

» Pour le dosage de l'azote, dans les cas où il est applicable, le procédé par transformation en ammoniaque devrait donner des résultats plus précis que le procédé en volume de Dumas; il est, en réalité, souvent moins exact, et Peligot, s'il a rendu plus rapide le procédé de Will et Warrentrapp, en y remplaçant par un dosage volumétrique la pesée de l'ammoniaque à l'état de chloroplatinate, on a, en même temps, diminué l'exactitude, bien que le dosage de l'ammoniaque à l'état de chloroplatinate, ne soit pas lui-même un des procédés par pesée les plus précis que l'on puisse employer.

» Il est facile, par une modification très simple, de déterminer le poids de l'ammoniaque, ou de l'azote, avec une rigueur absolue. Il suffit de remplacer le dosage volumétrique de l'ammoniaque par un dosage par pesée, à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque. Bien que l'opération soit plus longue et qu'elle exige une évaporation et une dessiccation, elle est, en réalité, d'une pratique plus simple encore qu'un dosage volumétrique, puisque, la dessiccation terminée, on n'a plus à faire qu'une pesée unique, et la longueur du dosage est largement compensée par la parfaite exactitude des résultats.

» Supposons d'abord qu'il s'agisse de doser l'ammoniaque libre ou à l'état de sel : on la met en liberté, par distillation, en présence de la potasse ou de la soude, s'il n'y a pas de matières organiques azotées; si l'on se trouve en présence de ces dernières, on remplace l'alcali par la magnésie, ou l'on opère à froid, sous une cloche, avec un lait de chaux ou une solution de potasse ou de soude. On se sert des mêmes appareils et l'on procède de même que dans la méthode de Schlæsing; mais, au lieu d'absorber l'ammoniaque avec de l'acide sulfurique titré, on remplace celui-ci par de l'acide chlorhydrique dilué. Ce dernier peut être à un titre quelconque; on peut en faire varier le volume et la concentration, suivant les quantités d'ammoniaque qui peuvent être prévues par la nature des mélanges à analyser; il suffit d'en employer un excès; si cet excès est considérable, il n'en résultera d'autre inconvénient que la production de vapeurs acides, à la fin de l'évaporation.

» On fait usage de l'appareil de Schlæsing, ou de Aubin et Alla; on introduit dans le ballon la liqueur additionnée de soude en excès et uue lame de zinc. Le tube effilé qui termine le serpentin plonge dans un petit ballon de 200°° à 250°° renfermant 15°° à 20°° d'eau distillée, additionnée de 2°° ou 3°° d'acide chlorhydrique pur, quantité généralement suffisante avec les proportions ordinaires d'un dosage. La quantité que l'on doit distiller varie avec le volume du liquide et l'on ne doit pas se contenter de recueillir les 50 premiers centimètres cubes, ainsi que l'indiquent quelques auteurs, car on s'exposerait à laisser dans le ballon distillatoire une partie de l'ammoniaque; il faut toujours, après avoir distillé au moins le tiers du liquide, vérifier qu'en détachant le tube effilé et en recueillant directement une ou deux gouttes à l'extrémité du serpentin, on n'obtient plus de coloration par le réactif de Nessler.

» Le liquide contenant toute l'ammoniaque de la prise d'essai à l'état de chlorhydrate, en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, ainsi que les eaux de lavage du petit ballon et du tube effilé, sont évaporés dans une capsule de porcelaine dont on chauffe le fond avec un bec Bunsen, sans atteindre l'ébullition et en évitant de chauffer latéralement. Lorsqu'il ne reste plus que 20° à 25° de liquide, on l'introduit dans une fiole conique, à fond plat, d'environ 100°, en y ajoutant l'eau avec laquelle on a rincé soigneusement la capsule. L'emploi de fioles coniques, pour la dessiccation, empêche les pertes qui pourraient se produire dans une capsule, par suite de la propriété que présentent les sels ammoniacaux de grimper sur les parois.

» On termine l'évaporation et la dessiccation dans une étuve à 105°. Au bout de vingt heures, l'eau et l'acide chlorhydrique en excès sont complètement volatilisés, sans que le chlorhydrate d'ammoniaque ait subi aucune perte par volatilisation ou dissociation. On pèse la fiole, après refroidissement dans l'air sec. L'augmentation du poids, multipliée par 0,31775 ou par 0,26168, donne le poids de l'ammoniaque ou de l'azote correspondant (05°, 2352 et 05°, 3545 de AzH\*Cl pur et sec, soumis à la distillation avec de la soude, nous ont ainsi donné 0,2352 et 0,3547; nous avons trouvé les mêmes poids, après avoir prolongé la dessiccation soixante-douze heures).

» On doit vérifier, avec l'appareil distillatoire employé, qu'il ne se produit aucun entraînement mécanique de soude. Avec un appareil dont le tube de dégagement s'élevait verticalement de o<sup>m</sup>, 30 au-dessus du ballon avant de se réunir au réfrigérant, nous avons eu des surcharges de o<sup>gr</sup>, 012 et o<sup>gr</sup>, 016 de chlorure de sodium. Cet inconvénient n'est pas à craindre, si l'on se sert d'un ballon à col incliné communiquant avec un serpentin ascendant, comme celui des appareils Schlæsing ou Aubin et Alla.

» En second lieu, on doit vérifier que la soude employée ne donne pas à la distillation la plus petite quantité d'ammoniaque, comme le font beaucoup d'échantillons de soude et de potasse du commerce, vendues comme pures. S'il en était ainsi, on soumettrait les lessives alcalines, avant d'en faire usage, à une ébullition prolongée, jusqu'à ce que le produit de la distillation ne colore plus le réactif de Nessler.

» En troisième lieu, on doit s'assurer que l'acide chlorhydrique employé est volatilisable sans résidu.

» S'il s'agit d'un dosage d'azote, par le procédé de Kjeldahl, on opérera de même, sur le sulfate d'ammoniaque produit par l'action de l'acide sulfurique sur les matières azotées. Si l'on emploie le procédé par la chaux

sodée, on recueillera directement l'ammoniaque, dans le tube de Will et Warrentrapp contenant de l'acide chlorhydrique dilué. »

CHIMIE GÉNÉRALE. — Sur l'équilibre chimique d'un système dans lequel quatre corps gazeux sont en présence (¹). Note de M. H. Pélabon, présentée par M. Troost.

« Considérons un système dans lequel des corps gazeux de poids moléculaires respectivement égaux à  $A_4$ ,  $A_2$ , ... et des corps solides et liquides de poids moléculaires  $a_4$ ,  $a_2$ , ... peuvent, en réagissant les uns sur les autres, donner naissance à d'autres corps, les uns gazeux :  $A'_4$ ,  $A'_2$ , ...; les autres solides ou liquides :  $a'_4$ ,  $a'_2$ , ...,  $N_4$ ,  $N_2$ , ...;  $n_4$ ,  $n_2$ , ...;  $N'_4$ ,  $N'_2$ , ...;  $n'_4$ ,  $n'_2$ , ... désignant, pour chaque corps, le nombre de molécules réagissantes, on aura

$$N_1 A_1 + N_2 A_2 + \ldots + n_1 a_1 + n_2 a_2 + \ldots = N'_1 A'_1 + \ldots + n'_1 a'_1 + \ldots$$

» Si, à une température déterminée T, un semblable système est en équilibre chimique et si, dans cet état particulier, les nombres  $P_4$ ,  $P_2$ , ...,  $P_4$ ,  $P_2$ , ... représentent les pressions partielles de chaque gaz dans le mélange, la Thermodynamique établit (²) que ces pressions partielles sont reliées entre elles et à la température par la relation

$$\log \frac{P_1^{U_1}P_2^{U_2}\dots}{P_1^{U_1}P_2^{U_1}\dots} = F(T).$$

» Dans cette relation, les quantités  $U_4$ ,  $U_2$ , ...,  $U_4'$ ,  $U_2'$ , ... sont respectivement égales à

$$N_4 v$$
,  $N_2 v$ , ...,  $N_4' v$ ,  $N_2' v$ , ...,

v étant le volume occupé par le poids moléculaire des corps simples ou composés (exprimé avec la même unité de poids), ces corps étant considérés à l'état gazeux dans les mêmes conditions de température et de pression.

- » Dans la relation (1), le symbole log signifie logarithme népérien.
- » Nous nous sommes proposé de soumettre la relation (1) au contrôle

<sup>(1)</sup> Travail fait au laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Lille.

<sup>(2)</sup> P. Duhem, Traité élémentaire de Mécanique chimique, t. II, p. 365.

de l'expérience. C'est en étudiant l'action qu'exerce l'hydrogène sur le séléniure de mercure que nous avons pu réaliser un système dans lequel quatre corps gazeux se trouvent en présence.

» Les deux corps considérés, chauffés en tube scellé, donnent, en effet, de l'hydrogène sélénié et du mercure, et la réaction est limitée par la réaction inverse. Si l'on opère à des températures supérieures à 500°, on est certain d'avoir dans le tube de la vapeur de séléniure de mercure, vu que ce corps se sublime facilement à ces températures. On a donc, dans ces conditions, dans le tube scellé quatre corps gazeux : l'hydrogène avec une pression partielle P<sub>1</sub>, le séléniure de mercure avec une pression P<sub>2</sub>, l'hydrogène sélénié à la pression P'<sub>1</sub> et la vapeur de mercure à la pression P'<sub>2</sub>.

» La réaction

(2) 
$$HgSe + H^2 = H^2Se + Hg$$

montre que l'on a ici

$$N_1 = N_2 = N_1' = N_2' = I$$

(étant donné que le mercure est monoatomique et l'hydrogène diatomique); par suite, l'égalité (1) peut s'écrire

$$\log \frac{P_1^{\nu} P_2^{\nu}}{P_1^{\prime \nu} P_2^{\prime \nu}} = F(T),$$

ou, simplement,

(3) 
$$\frac{P_1 P_2}{P_1' P_2'} = f(T).$$

» Si l'on a soin d'opérer avec un excès de séléniure de mercure, de façon que la pression P<sub>2</sub> soit égale à chaque instant à la tension de vapeur saturée de ce corps, c'est-à-dire soit une fonction de la température seule, on a

$$\frac{P_1}{P_1'P_2'} = \varphi(T).$$

» Enfin, il est évident, d'après la relation (2), qu'à chaque instant la pression de l'hydrogène sélénié est identique à celle de la vapeur de mercure; les masses de mercure et d'acide sélénhydrique produites sont, en effet, équivalentes et les poids moléculaires Hg et H<sup>2</sup> Se occupent le même volume dans les mêmes conditions de température et de pression.

» La relation (4) devient alors

$$\frac{P_1}{P_1'^2} = \varphi(T).$$

» Pour vérifier expérimentalement cette relation nous avons maintenu pendant un temps suffisamment long, à des températures fixes, des tubes scellés renfermant du séléniure de mercure et de l'hydrogène, sous des pressions variant comme les nombres 1, 2, 4. Quant l'équilibre est établi, les tubes sont retirés rapidement du fourneau et refroidis brusquement.

» L'analyse du gaz permet de calculer, pour chaque valeur de la pression totale, le

rapport  $\frac{P_1}{P_1^{l_2}}$  et de voir si ce rapport a bien toujours la même valeur quand T ne change pas.

» Voici les résultats des expériences que nous avons faites à une température voisine de 540°:

Pressions du gaz hydrogène introduit dans les tubes à 10°. Valeurs du rapport  $\frac{P_1}{P_1^{\prime 2}}$ .  $198 \qquad \qquad 0,0189$   $390 \qquad \qquad 0,0177$   $758 \qquad \qquad 0,0182$ 

» Ces nombres sont assez voisins l'un de l'autre et l'on peut considérer la relation (5) comme suffisamment vérifiée.

» Remarque I. — L'influence qu'exerce la pression sur la réaction étudiée est très sensible. Il suffit, pour s'en rendre compte, de citer les résultats suivants :

Valeurs du rapport
Pressions de l'hydrogène de la pression de l'hydrogène sélénié produit
contenu dans les tubes scellés à 10°.

a la pression totale.

195

0,27

382

0,1975

758

0,1502

» Remarque II. — Si, dans les tubes scellés, on introduit un excès de mercure, la pression de la vapeur de ce corps est égale à la tension maxima de la vapeur de mercure : soit F(T) cette tension; on aura  $P_2' = F(T)$  et la relation (4) deviendra

$$\frac{P_1}{P_1' | F(T)} = \phi(T).$$

» En remplaçant  $\phi(T)$  par l'une des valeurs données plus haut, F(T) par le nombre que donnent les Tables des tensions de vapeurs saturées pour la température de 540°, on trouve

$$\frac{P_1}{P_1'} = 191,1$$

et pour le rapport  $\frac{P'_1}{P_1 + P'_1}$  le nombre 0,0052, nombre environ trente fois plus faible que celui qu'on obtient en n'introduisant pas de mercure dans les tubes.

» L'expérience est parfaitement d'accord avec ce résultat. Un tube renfermant du mercure en excès, du séléniure et de l'hydrogène sous la pression atmosphérique, nous a donné, après avoir été porté à 540°, 9°°, 6 de gaz; après absorption par la potasse, la masse gazeuse a diminué d'une quantité insensible, inférieure à de centimètre cube, ce qui donne une proportion d'hydrogène sélénié inférieure à 0,005 pour 100 de la masse gazeuse totale.

» L'étude de l'action de l'hydrogène sur le sulfure de mercure permet une vérification plus complète de la formule (4). C'est une étude que nous poursuivons en ce moment.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur les eaux contaminées des puits de la Guillotière et des Brotteaux à Lyon. Note de M. H. Causse, présentée par M. Armand Gautier.

- « Les recherches concernant la matière organique des eaux contaminées sont limitées à son dosage; à notre connaissance, aucun travail relatif à la nature de ces substances n'a été publié. Nous allons établir que l'eau des puits contaminés de Lyon renferme de la cystine, probablement sous forme de cystinate de fer.
- » Les eaux que nous avons examinées proviennent des parties reculées des quartiers dits de la Guillotière et des Brotteaux, où l'on fait encore usage des puits; elles ont été prélevées dans des maisons où se sont déclarées plusieurs cas de fièvre typhoïde, quelques-uns suivis de mort.
- » Propriétés générales de ces eaux. L'odeur et la saveur sont peu prononcées; le degré hydrotimétrique est compris entre 35° et 40°, mais ce degré élevé paraît dû uniquement à la chaux et à la magnésie. Soumises à la distillation dans le vide, ces eaux abandonnant du soufre au moment où le carbonate calcique commence à se déposer, l'eau de condensation contient alors de l'hydrogène sulfuré et noircit les sels de plomb et d'argent.
- » Le tannin acétique ne produit aucun précipité, mais une coloration violette, très nette après quelque temps. Le sulfhydrate d'ammoniaque ne donne pas de précipité immédiatement; après quarante-huit heures il se dépose des flocons de sulfure de fer. Le ferrocyanure de potassium, le sulfocyanure du même métal ne donnent pas les réactions des sels de fer; on ne les observe qu'après oxydation. Le réactif Nessler accuse quelquefois la présence de l'ammoniaque, cependant la quantité est toujours faible et disparaît rapidement si l'eau est maintenue à 35°-40°; la proportion des nitrates est supérieure à la normale. Les eaux qui contiennent du cystinate de fer donnent avec le chloromercurate de paradiazosulfonate de sodium,

réactif que nous décrirons ultérieurement, une coloration jaune orangé; l'intensité de la teinte est proportionnelle à la quantité de cystine; la coloration est affaiblie par l'acide sulfureux. Ce fait est très important; nous montrerons plus tard que ce réactif paraît spécifique pour les eaux cystinées. Avec les eaux de source non contaminées, on obtient une coloration jaune, mais l'acide sulfureux la détruit entièrement, tandis que l'orangé, bien qu'affaibli, persiste néanmoins avec les eaux infectées.

- » Des recherches bactériologiques faites au laboratoire d'hygiène de Lyon il résulte que ces eaux ne contiennent pas le bacille de la fièvre typhoïde, mais une quantité anormale de bactéries liquéfiantes de la gélatine; de mon côté j'ai observé que la bactérie la plus abondante était le bacterium termo.
- » Extraction du cystinate de fer. 25lit d'eau ayant donné avec le chloromercurate de paradiazosulfonate de sodium une forte coloration orangée sont filtrés sur une longue colonne de laine de verre, et additionnés de 400° d'eau de baryte saturée contenant 5º de chlorure de baryum; il se forme presque immédiatement un précipité floconneux; l'éclaircissement exige parfois quarante-huit heures. Le dépôt, abondant pendant la saison chaude, est jaune plus ou moins prononcé; lorsqu'il s'est réuni, on décante, on lave le précipité, on le verse dans un ballon, et l'on ajoute 300° d'une solution de carbonate de potassium pur au \(\frac{1}{100}\); on chauffe au bain-marie bouillant, tandis qu'un courant d'hydrogène traverse la masse, on agite le précipité et l'on met toutes les parties en contact avec le carbonate alcalin; après deux heures de traitement, on laisse reposer, on filtre la partie claire, et le résidu est soumis à un second traitement semblable avec 100° de solution carbonatée. On mélange les portions filtrées, et on laisse refroidir; on obtient ainsi une solution alcaline de cystinate de fer. Une partie a été employée à établir le rapport du carbone à l'azote \(\frac{C}{Az}\), une autre le rapport du fer au
- soufre Fe / la troisième a servi aux réactions que nous décrirons plus loin.
- » La méthode que je viens d'indiquer ne donne pas la totalité du cystinate de fer; une faible portion échappe à la précipitation barytique. Toutefois la fragilité de la molécule ne se prête pas à des opérations compliquées; au cours des traitements le fer ou le soufre se séparent, très souvent les deux simultanément, comme nous avons eu l'occasion de le constater.
- » Rapport du carbone à l'azote  $\frac{C}{Az}$ . 100° de solution alcaline sont neutralisés exactement par l'acide sulfurique et évaporés, le résidu est desséché au-dessus de l'acide sulfurique. On obtient une masse jaune, hygroscopique, qu'on mélange avec de l'oxyde de cuivre et qu'on brûle dans le vide; le gaz recueilli est mesuré, et, après absorption de l'acide carbonique par la potasse, le volume du gaz restant est déterminé. Le tout ayant été ramené à 0° et sous  $760^{mm}$  de pression, nous avons trouvé : volume total,  $32^{cc}$ ; volume après absorption par la potasse,  $0^{cc}$ , 5; soit  $31^{cc}$ , 5 pour l'acide car-

bonique et o<sup>ec</sup>, 5 pour l'azote. Si l'on transforme ces volumes en poids on aura pour le carbone C=0,00175 et pour l'azote Az=0,00075, ce qui donne un rapport  $\frac{C}{Az} = \frac{2.5}{1}$ .

- » Rapport du soufre au fer, ou  $\frac{\mathrm{Fe}}{\mathrm{S}}$ . 200° de solution carbonatée sont traités par l'eau de brome jusqu'à coloration jaune, on ajoute de l'acide chlorhydrique, on porte à l'ébullition; après refroidissement la solution est divisée en deux parts égales; dans l'une le fer est dosé colorimétriquement à l'état de bleu de Prusse, et dans la seconde le soufre est déterminé sous forme de sulfate de baryte. Nous avons trouvé  $\mathrm{Fe} = 0.018$ ,  $\mathrm{S} = 0.011$ , soit  $\frac{\mathrm{Fe}}{\mathrm{S}} = \frac{1.7}{\mathrm{T}}$ .
- » Si l'on calcule les rapports qui existent entre les éléments constituant le cystinate de fer,  $C^3H^5AzO^2SFe = 177$ , on obtient  $\frac{C}{Az} = \frac{2.5}{1}$  et  $\frac{Fe}{S} = \frac{1.7}{1}$ . Ces rapports se confondent avec ceux déduits de l'analyse. L'ensemble des faits suivants complète la démonstration.
- » Examen microscopique. On évapore à siccité 25°° à 30°° de liqueur alcaline; le résidu est repris par un peu d'eau, filtré et neutralisé par l'acide acétique; quelques gouttes du liquide déposées sur une lamelle abandonnent, au bout de quelques heures, des plaques en hexagones réguliers de cystine. J'ai, en outre, observé, avec quelques eaux, des cristaux bleus très probablement constitués par de l'indigotine; dans ces cas, les eaux soumises au réactif d'Obermayer et agitées avec du chloroforme cédaient à ce dissolvant une matière colorante bleue violacée, mais la coloration était faible.
- » Réactions particulières. Les sels de plomb, d'argent et de mercure, au contact de la liqueur alcaline, donnent, à la chaleur du bain-marie, les deux premiers un sulfure noir, le troisième du vermillon. A ces réactions il convient d'ajouter l'action de la cystine sur le chloromercurate de paradiazosulfonate de sodium ci-dessus annoncée, mais ce côté de mes recherches fera l'objet d'une Communication nouvelle.
- » En résumé, des eaux des puits de la Guillotière et des Brotteaux, ayant manifestement provoqué la fièvre typhoïde, j'ai isolé de la cystine unie au fer. Je n'ai trouvé dans les eaux ni albuminoïdes, ni nucléoprotéides; je montrerai plus tard que la proportion de cystine est variable et dépend des saisons dont elle subit les fluctuations. »
- CHIMIE ANIMALE. Élimination du cacodylate de soude par les urines après absorption par voie stomacale. Note de MM. H. IMBERT et E. BADEL, présentée par M. Armand Gautier.
- « Les résultats que nous allons rapporter ont pour but de faire connaître les essais préliminaires que nous avons effectués pour élucider la question de l'élimination du cacodylate de soude par les reins.

- » Nous nous sommes préoccupés d'abord de trouver qualitativement et quantitativement l'acide cacodylique dans une urine.
- » Pour cela, ogr, 0025 d'acide cacodylique pur, correspondant à ogr, 0013 d'arsenic, ont été dissous dans 2000 d'urine. Le liquide a été traité ensuite par le procédé Armand Gautier. Évaporé jusqu'en consistance d'extrait, puis additionné d'un volume d'acide azotique pur et concentré égal à celui du résidu et de deux gouttes d'acide sulfurique, il a été chauffé au bain de sable jusqu'à boursouslement; pour amener la destruction des matières organiques on l'a additionné alors d'acide sulfurique pur et l'on a détruit la presque totalité de la matière organique par des additions successives d'acide azotique, ensin l'on a chauffé jusqu'à émission d'abondantes vapeurs. Comme l'acide cacodylique n'est pas décomposable par l'acide azotique, nous avons alors neutralisé par de la potasse et calciné le résidu sec avec du nitrate de potasse et de la potasse. En chauffant ensin avec de l'acide sulfurique, tout l'acide azotique a été chassé; la masse redissoute dans une quantité suffisante d'eau a été alors introduite dans un appareil de Marsh en activité. Le poids de l'anneau d'arsenic trouvé a été de ogr, 0012 à ogr, 0014.
- » Comme il résulte des derniers travaux de M. A. Gautier que l'urine normale ne contient pas d'arsenic, il s'ensuit que, par ce procédé, on peut doser l'acide cacodylique contenu dans une urine.
- » Après avoir acquis cette conviction, nous avons recherché l'arsenic dans ce liquide après ingestion de cacodylate de soude.
- » L'un de nous a pris par voie stomacale ogr, 20 de ce sel pur, correspondant à ogr, 09374 d'arsenic.
- » La quantité normale d'urine émise par la personne en expérience est de 1300° à 1400° par jour. Les quantités à partir de l'ingestion ont été les suivantes, par vingtquatre heures:

|     |      | ec   |         | cc   |
|-----|------|------|---------|------|
| Ier | jour | 1331 | 5° jour | 1000 |
|     | »    |      | 6e »    | 1310 |
| 3e  | »    | 940  | 7° »    | 1460 |
| 4e  | »    | 1050 |         |      |

- » Le cacodylate de soude a donc eu pour effet de diminuer, dans des proportions notables, la quantité d'urine émise; elle est redevenue sensiblement normale à partir du sixième jour. M. A. Gautier a déjà fait la remarque que, pris par la voie stomacale et non hypodermique, le cacodylate de soude contrarie la sécrétion rénale et fatigue les reins.
- » Nous avons déterminé les quantités d'arsenic éliminé par vingt-quatre heures, en employant le procédé de destruction des matières organiques indiqué précédemment.
  - » En ce qui concerne l'arsenic des dernières émissions d'urine, qui n'est éliminé

qu'en très petite quantité, le poids en a été déterminé comparativement avec une série d'anneaux de omgr, 05, omgr, 1, omgr, 2, omgr, 3, etc., contenus dans des tubes scellés. On a opéré, en général, sur 2000 d'urine. A la première émission du liquide, c'est-à-dire trois heures après l'absorption du sel, le volume a été de 1760 et la quantité d'arsenic de 05°,0024.

- » Le deuxième jour, on perçoit dans l'urine une odeur alliacée qui a disparu à partir du sixième jour.
- » Les quantités d'arsenic éliminé dans les huit premiers jours sont indiquées dans le Tableau suivant :

| ı er j     | our                                     | o, o359 | 5º jour          | o,0015 |
|------------|---|---------|------------------|--------|
| <b>2</b> e | » · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | 0,0030  | 6e »             | 0,0026 |
| Зв         | »                                       | 0,0015  | 7 <sup>e</sup> » | 0,0028 |
| 4e         | ))                                      | 0,0021  | 8e »             | 0,0034 |

» La recherche de l'arsenic a été faite ensuite à des intervalles de plusieurs jours et l'on a trouvé :

| 12° jour | o,0043 | 21° jour : | o,0012  |
|----------|--------|------------|---------|
| 15° »    | 0,0014 | 28e »      | traces. |

» Il convient de retenir de ces expériences préliminaires que l'arsenic apparaît dès la première émission d'urine et que son élimination par les reins, après absorption, sous forme de cacodylate de soude, par la voie stomacale, s'est prolongée pendant près d'un mois. Il est probable que la majeure partie du sel s'élimine ainsi par les urines. Nous cherchons à confirmer par de nouvelles expériences ces constatations qui offrent un réel intérêt au point de vue thérapeutique et médico-légal. »

## CHIMIE. — Nouvelle réaction colorée de la tyrosine. Note de M. G. Denigès.

- « On connaît actuellement quatre réactions colorées de la tyrosine : les trois premières, classiques, dues à Piria, Hofmann et Scherer, sont très peu spécifiques et masquées par la présence d'un grand nombre de matières organiques, notamment par celle des albuminoïdes, ce qui rend illusoire la recherche directe, par ces réactions, de la tyrosine dans les liquides des digestions naturelles ou artificielles.
- » La dernière, plus intéressante, a été trouvée par Bertrand, dans ses recherches sur les oxydases, et particulièrement étudiée et appliquée par Bourquelot et ses élèves; on peut l'utiliser avec profit pour l'étude de la

digestion pancréatique. Son inconvénient est de nécessiter la possession de tyrosinase, substance qu'il n'est pas toujours possible d'avoir facilement à sa disposition.

» La réaction nouvelle que nous proposons est fondée sur la propriété que possède la tyrosine et que nous avons découverte, de fournir avec l'éthanal (aldéhyde ordinaire), en milieu fortement sulfurique, un produit de condensation, d'un beau rose carmin, présentant une large bande d'absorption couvrant le vert et la presque totalité du jaune du spectre.

» L'aldéhyde ordinaire, qui bout vers 21°, étant peu maniable, nous l'employons diluée au tiers avec de l'alcool à 90° au moins, selon la formule:

| Aldéhyde ordinaire | 5cc  |
|--------------------|------|
| Alcool à 90°       | IOcc |

- » Pour la recherche de la tyrosine on met, dans un tube à essais, 2°c d'acide sulfurique pur et 3 à 5 gouttes de la solution alcoolique d'aldéhyde indiquée, versée avec une pipette ou un tube très effilés. Il faut avoir soin de n'ajouter la solution aldéhydique que goutte à goutte, de deux ou trois secondes en deux ou trois secondes, en secouant vivement le liquide du tube après addition de chaque goutte, qui ne devra pas être versée sur les parois mais tomber directement sur l'acide. Si l'on n'observait pas ces diverses précautions, on risquerait de provoquer la formation d'une teinte jaune brunâtre qui gênerait l'examen de la réaction ultérieure.
- » Aussitôt le mélange effectué (¹), on ajoute quelques parcelles de tyrosine ou une ou deux gouttes de solution de cette substance et l'on agite; presque aussitôt la masse prend une teinte groseille plus ou moins accentuée, suivant les doses, et proportionnelle par son intensité, dans de certaines limites, à la quantité de tyrosine présente dans l'essai.
- » Ainsi, en dissolvant à chaud 1° de tyrosine dans une goutte de lessive de soude et 5° d'eau, ½ de centimètre cube de cette liqueur, renfermant ½ de milligramme de tyrosine, a donné une belle teinte groseille avec le réactif aldéhydique.
- » La teinte est encore appréciable en employant  $\frac{1}{100}$  de milligramme de tyrosine; il est donc possible de déceler cette substance, même lorsqu'elle n'existe qu'à la dose de ogr, 10 par litre, à condition d'opérer avec  $\frac{1}{10}$  de centimètre cube de solution.
- » Par comparaison avec une solution tyrosinique titrée on peut, à l'aide de cette réaction, effectuer un dosage colorimétrique rapide de la tyrosine, non seulement en solution aqueuse, mais aussi dans les liquides de digestion pancréatique, les matières albuminoïdes et les peptones (exemptes de tyrosine) étant sans action sur le réactif sulfo-aldéhydique.

<sup>(</sup>¹) Ce mélange ne doit être effectué qu'au moment de l'emploi, car il s'altère rapidement. Dans sa préparation on peut, à la rigueur, remplacer l'aldéhyde par la paraldéhyde ou la métaldéhyde.

- » Enfin on peut l'utiliser encore pour étudier l'élimination de la tyrosine urinaire, suivant un mode opératoire que nous déterminerons ultérieurement.
- » Le réactif sulfo-aldéhydique est influencé par quelques produits phénoliques et leurs éthers : c'est un caractère qu'il possède d'ailleurs avec la tyrosinase, mais à un moindre degré. Bourquelot a, en effet, établi qu'un grand nombre de phénols, leurs éthers et les corps amidés correspondants sont aussi oxydés sous l'influence de la tyrosinase, en fournissant des colorations variées dont certaines sont souvent difficiles à distinguer de celles que donne la tyrosine sous l'influence du même ferment.
- » L'acide sulfurique formolé, préparé en ajoutant 1° de formol du commerce à 50° d'acide sulfurique pur et qui constitue un réactif très stable est, au contraire du réactif à l'aldéhyde ordinaire, plus sensible pour les corps à fonction phénolique simple que pour la tyrosine, et nous comptons l'utiliser pour la diagnose des phénols urinaires.
- » Quand à 2° ou 3° de ce réactif on ajoute un peu de tyrosine, il se développe lentement à froid, instantanément vers 50°-60°, une coloration feuille morte, prenant finalement un ton rougeâtre. Par addition au liquide du double de son volume d'acide acétique cristallisable et ébullition, la teinte passe au vert. »

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur le pouvoir rotatoire de l'acide valérique actif (1). Note de M. Ph.-A. Guye et de M<sup>lle</sup> E. Aston, présentée par M. Georges Lemoine.

« 1. Nous avons montré précédemment (²) que le pouvoir rotatoire de l'alcool amylique primaire, étudié à diverses températures, présente une anomalie caractéristique au passage de l'état liquide à l'état de vapeur, et que cette anomalie doit être attribuée au fait que l'alcool amylique est constitué par un mélange, en proportions variables avec la température, de molécules simples (C⁵H¹²O) et de molécules complexes (C⁵H¹²O)², douées chacune d'un pouvoir rotatoire différent, au même titre par exemple que les deux polymères, isotérébenthène et métatérébenthène, signalés par M. Berthelot (³). En outre, nos observations indiquent que les molécules amyliques complexes doivent être regardées comme moins actives en valeur absolue que les molécules simples (⁴).

<sup>(1)</sup> Genève, laboratoire de Chimie physique de l'Université.

<sup>(2)</sup> Guye et Aston, Comptes rendus, t. CXXV, p. 819.

<sup>(3)</sup> Berthelot, Comptes rendus, t. CXXV, p. 822.

<sup>(\*)</sup> A l'appui de ces résultats, on peut encore invoquer le fait caractéristique que

» 2. Il ne faudrait pas conclure de ce premier exemple que tous les corps actifs, polymérisés à l'état liquide, conduisent nécessairement à des anomalies de même nature. Une pareille généralisation serait trop hâtive, ainsi que le prouvent nos recherches relatives à l'acide valérique actif, dont les variations de pouvoir rotatoire avec la température sont normales, bien que ce corps soit formé, comme l'alcool amylique, de molécules complexes et de molécules simples, les dernières étant plus actives que les premières. Il nous paraît donc utile de préciser ces particularités et d'en signaler la cause.

Voici d'abord les rotations spécifiques de l'acide valérique à diverses températures; elles ne présentent aucune anomalie apparente.

Premier échantillon:

Deuxième échantillon :

» Et cependant l'acide valérique est, comme l'alcool amylique, fortement polymérisé à l'état liquide; de même aussi les molécules simples d'acide valérique (C<sup>5</sup>H<sup>10</sup>O<sup>2</sup>) sont plus actives que les molécules complexes (C<sup>5</sup>H<sup>10</sup>O<sup>2</sup>)<sup>n</sup>, ainsi que cela résulte des mesures suivantes effectuées, d'une part, sur des solutions aqueuses diluées, dans lesquelles l'acide valérique doit être considéré comme totalement dissocié en molécules simples, et, d'autre part, sur des dissolutions dans le bromure d'éthylène, dont les propriétés polymérisantes sont aujourd'hui bien connues.

le pouvoir rotatoire des dérivés amyliques non polymérisés à l'état liquide (éthers, corps halogénés, hydrocarbures, etc.) en fonction de la température, suit l'allure décroissante normale généralement observée. On nous permettra de rappeler ici les mesures relatives à deux dérivés amyliques dont les propriétés optiques ont été étudiées jusqu'à l'état de vapeur : l'iodure d'amyle et le diamyle (Guve et do Amaral, Arch. Sc. ph. et nat., '3° série, t. XXXIII, p. 409). D'après toutes les analogies connues, ces deux corps ne sont certainement pas polymérisés à l'état liquide. A l'inverse de l'alcool amylique, leurs pouvoirs rotatoires décroissent d'une façon normale avec la température :

Diamyle. Indure d'amyle. 
$$[\alpha]_D = +10,01 \text{ (liq.) à 19}^0,9 \qquad [\alpha]_D = +4,98 \text{ (liq.) à 18}^0 \\ [\alpha]_D = +9,7 \text{ (vap.) à 173}^0 \qquad [\alpha]_D = +4,81 \text{ (liq.) à 60,5} \\ [\alpha]_D = +3,6 \text{ (vap.) à 156}$$

(1) Valeur déduite du pouvoir rotatoire de l'acide valérique à l'état liquide (température ordinaire) et à l'état de vapeur (188°), trouvée expérimentalement égale à 13,5:12,8 = 1,25 (Guye et do Amaral, loc. cit.).

#### Solution aqueuse:

- » Détermination cryoscopique (concentration de 3,9 pour 100): M (observé) = 103, M (calculé pour C<sup>5</sup> H<sup>10</sup> O<sup>2</sup>) = 102.
  - » Mesures polarimétriques :

```
Acide liquide...... [\alpha]_D = +12,02 \text{ à } 15^\circ

* en solution aqueuse (3,9 pour 100)... [\alpha]_D = +14,6 \text{ à } 18^\circ

* (1,2 \text{ pour 100})... [\alpha]_D = +14,4 \text{ à } 18^\circ
```

#### Solution dans le bromure d'éthylène:

» Détermination cryoscopique: M (théorique) = 103. (Concentration: 2 pour 100 environ), M (observé) = 184. (Concentration: 5 pour 100 environ), M (observé) = 202.

» Mesures polarimétriques :

```
Acide liquide de pouvoir rotatoire...... [\alpha]_D = +11,27 à 18^\circ
Solution: 1^{gr}, 27 dans 100^{cc} solution..... [\alpha]_D = +7,8

» 2^{gr}, 10 » ..... [\alpha]_D = +9,65

» 11^{gr}, 91 » ..... [\alpha]_D = +10,12
```

- » 3. Ces divers points étant établis, il nous reste à montrer que la différence caractéristique entre les propriétés optiques de l'alcool amylique et de l'acide valérique doit être attribuée au fait que les phénomènes de dépolymérisation observés pour ces deux corps ne présentent qu'une analogie partielle.
- » En effet, chez les alcools primaires de la série grasse, la chaleur produit une dépolymérisation très accentuée des molécules liquides complexes, tandis que, chez les acides de la même série, cette action est peu appréciable, et parfois même nulle, dans des intervalles de température considérables. Ce fait ressort nettement des valeurs des coefficients de polymérisation à l'état liquide, déterminés pour ces deux groupes de composés par MM. Ramsay et Schields (Zeitschrift, t. XII, p. 468 et 470), dont nous transcrivons ici quelques mesures:

|         |                                      | Entre       |             |              |
|---------|--------------------------------------|-------------|-------------|--------------|
|         |                                      | 16° et 46°. | 46° et 78°. | 78° et 132°. |
| Alcoola | C'H9.OH (iso)                        | . 1,95      | т,86        | 1,64         |
| Aicools | $C^5H^{11}$ .OH (iso)                | . 1,97      | 1,69        | 1,57         |
|         | G.H. GOOH                            | - ×,77      | ı,78        | 1,88         |
| Acides  | C4H9.COOH (iso)                      |             | 1,82        | . 1,73       |
| 1       | C <sup>5</sup> H <sup>11</sup> .COOH | . т,36      | . 1,37      | 1,70         |

» En second lieu, on constate qu'à l'état de vapeur les alcools ont une

densité à peu près normale, tandis que les densités de vapeur des acides gras, toujours trop fortes, révèlent la présence d'une proportion élevée de molécules complexes, même à des températures notablement supérieures au point d'ébullition; pour l'acide acétique, le mieux étudié du groupe, la densité de vapeur à 50° correspond approximativement à la formule double (C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup>)<sup>2</sup> (Ramsay et Young); au point critique, ce corps contiendrait encore environ 70 pour 100 de molécules doubles (Guye).

» En raison de ces lois de dépolymérisation, générales pour le groupe des alcools et pour celui des acides gras, la vapeur d'alcool amylique, formée presque exclusivement de molécules simples, sera nécessairement caractérisée par la rotation spécifique des molécules simples, soit numériquement plus grande que celle de l'alcool liquide, tandis que la vapeur d'acide valérique, contenant encore un grand nombre de molécules complexes, conduira à une rotation spécifique  $[\alpha]_0$ , dans laquelle la valeur propre aux molécules simples sera nécessairement masquée par celle des molécules complexes.

» Bien loin de nous surprendre, la différence observée entre les propriétés optiques de ces deux corps doit donc être considérée comme la confirmation de ce que nous savions sur les variations de leur complexité moléculaire avec la température. »

BOTANIQUE. — Sur la pluralité de l'espèce dans le groseillier à grappes cultivé.

Note de M. Edouard de Janczewski, présentée par M. Bornet.

- « Cultivé si communément dans nos jardins, le groseillier à grappes est presque toujours considéré comme descendant d'une seule espèce spontanée, habitant l'Europe, l'Asie et l'Amérique du Nord, le *Ribes rubrum* L.
- » Il présente, en effet, tant de ressemblance, dans ses organes de végétation et dans l'aspect, le goût et la couleur de ses fruits, qu'on ne saurait reprocher ni aux botanistes ni aux horticulteurs de n'y avoir pas regardé de plus près et de n'avoir pas essayé d'en donner une classification naturelle. Cependant, il suffit d'examiner attentivement un certain nombre de variétés cultivées, surtout pendant la floraison, pour reconnaître tout l'arbitraire de cette opinion et conclure que leur origine est multiple, quelquefois hybride. Il y a donc lieu de remonter à leurs ancêtres spontanés et de les soumettre à une nouvelle analyse.
  - » Le résultat d'une revision que nous avons entreprise sur le vivant,

autant que possible, était facile à prévoir. Le Ribes rubrum des botanistes d'aujourd'hui se trouve être un mélange, pour le moins, de trois espèces du premier ordre, sans compter les affines également distinctes. Le R. petraceum Wulf a aussi participé à la population de nos jardins. Il est donc nécessaire d'indiquer ici les caractères essentiels des ancêtres de nos groseilliers cultivés, ou des espèces confondues avec eux jusqu'à présent, en commençant par établir quelle est l'espèce que Linné nomme Ribes rubrum.

- » La diagnose étant superficielle et ne disant rien, la seule remarque de Linné habitat in Suecciæ borealibus peut décider la question. En effet, dans la Suède du Nord, il n'y a qu'une seule espèce spontanée du groseillier à grappes; il est donc juste de lui conserver le nom de R. rubrum. Nous la mettrons en tête de toutes les autres.
- » I. R. rubrum L.: Sépales brunâtres à la face supérieure (maculés de rouges) Anthères distinctement introrses, à connectif assez étroit. Réceptacle floral creusé en coupe, dépourvu de disque. Paroi supérieure de l'ovaire convexe et faisant angle avec la base du style. Fruit muni d'un bec translucide (base fraîche du style qui est noir et sec dans le reste) caché sous le calyce marcescent. Patrie: Europe du Nord et de l'Est (Norvège, Suède, Finlande, Laponie, Danemark, Allemagne du Nord, Pologne, Lithuanie, Russie jusqu'en Caucase et Oural, probablement aussi au delà). Variétés horticoles peu nombreuses, peut-être toujours hybrides.
- » Espèce affine: R. lithuanicum nob. Diffère de la précédente par les sépales d'un jaune verdâtre et par l'absence du bec transparent au sommet du fruit. Patrie: Lithuanie, Allemagne du Nord, Bornholm, où elle accompagne ordinairement le R. rubrum, Espèce insuffisamment étudiée, participant à la formation des variétés horticoles probablement au même degré que la précédente.
- » II. R. domesticum nob.: Sépales d'un jaune verdâtre. Anthères aplaties, à déhiscence presque latérale, en forme de papillon après l'anthèse. Connectif large. Réceptacle floral plat, garni d'un disque saillant, en forme d'anneau pentagonal arrondi. Fruit dépourvu de bec transparent; le disque y est reconnaissable, quoique ne formant qu'un pli sec. Patrie: Europe de l'Ouest et du Centre (Grande-Bretagne, France, Belgique, Basse-Autriche; certainement aussi: Suisse, Allemagne du Sud). Rare dans d'autres pays, il n'y est que naturalisé selon toute vraisemblance (Suède méridionale, Danemark). Variétés horticoles très nombreuses.
- » Espèce affine: R. macrocarpum nob. Diffère de la précédente par les sépales un peu maculés à l'extérieur et brusquement recourbés, le disque également maculé et le style plus profondément fendu. Plus caractéristiques sont cependant ses organes de végétation. Feuilles grandes, épaisses, à lobes obtus. Port irrégulier. Scions généralement normaux, mais les brindilles ne portent ordinairement de bourgeons qu'à leur base, parce que les autres (terminaux et axillaires) avortent. Patrie inconnue jusqu'à présent, probablement plus méridionale que celle du R. domesticum. Variétés horticoles nombreuses, produisant les fruits les plus gros.

- » III. R. propinquum Turcz. Anthères à connectif assez étroit, ne prenant pas la forme de papillon après l'anthèse, donc semblables à ceux du R. rubrum L. Réceptacle plat, garni d'un disque saillant comme dans le R. domesticum. Espèce insuffisamment étudiée, incorporée à titre de variété au R. rubrum. Patrie: Nord de l'Amérique, Japon, Sibérie orientale. Variétés cultivées inconnues, probablement nulles.
- » IV. R. petræum Wulf. Dispersé sur un immense espace, cet arbrisseau alpin ou subalpin varie beaucoup dans les caractères extérieurs. Sépales ordinairement ciliés sur leurs bords, presque rouges à l'intérieur (macules larges et confluentes), du moins en Europe. Anthères distinctement introrses, à connectif étroit. Réceptacle profond, dépourvu de disque. Paroi supérieure de l'ovaire soulevée en cône, se continuant en style, sans aucune limite appréciable. Fruit muni d'un bec transparent, comme dans le R. rubrum. Feuilles portant à la face supérieure, souvent mais pas toujours, des poils gros et épais (¹). Patrie: Europe (depuis les Pyrénées et la Grande-Bretagne jusqu'en Caucase), Asie (Arménie, Perse, Tourkestan, Sibérie, Hongrie, Amur, jusqu'au Japon et Kamtchatka), Afrique (cimes de l'Atlas). Variétés horticoles peu nombreuses, rarement cultivées aujourd'hui, ou hybrides.
- » Conclusions. Les groseilliers à grappes cultivés ne descendent pas d'une seule espèce botanique, mais, pour le moins, de trois, sans même compter les affines. Parmi leurs ancêtres spontanés, le vrai R. rubrum de Linné, confondu jusqu'à présent avec d'autres espèces bien différentes, a peu participé à la population de nos jardins. C'est le R. domesticum de l'Europe occidentale qui a donné naissance à la plupart des variétés horticoles; sa culture paraît donc la plus ancienne et avoir été inaugurée dans l'un de ses pays d'origine : la Grande-Bretagne ou plutôt la France. »

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — Sur le parasitisme du Phoma reniformis (2). Note de MM. L. RAVAZ et A. BONNET, présentée par M. Prillieux.

« La maladie des raisins signalée, en 1886, dans les vignobles du Caucase et dont MM. Prillieux et Delacroix ont entretenu récemment l'Académie, a été attribuée tantôt au *Phoma uvicola*, cause du Black Rot, tantôt au *Phoma reniformis* V et R. Les grains malades portent, en effet, de nom-

<sup>(1)</sup> Ce caractère est partagé par le R. himalayensis Royle et le R. monpinense Franck, deux espèces dont les fleurs ont aussi une structure semblable à celles du R. petrœum. Elles le remplacent à l'Himalaya et au Thibet, et ne sont peut-être que ses espèces affines. La première a été le plus souvent confondue avec le R. rubrum L. et considérée comme simple variété (R. rubrum, var. himalayense).

<sup>(2)</sup> Laboratoire de Viticulture de l'École nationale d'Agriculture de Montpellier.

breuses pycnides de ce dernier Champignon. Mais, en même temps, et comme l'a déjà indiqué M. de Jaczewski, ils en portent fréquemment d'autres qui renferment des spores quelquefois brunes, le plus souvent incolores, de dimensions et de formes très variables. Les spores les plus courtes ont une grande ressemblance avec les spores du *Phoma uvicola*; elles s'en distinguent par leur membrane qui paraît nettement plus épaisse, par leur contenu, et surtout par leur germination. Elles germent, en effet, rapidement dans l'eau ordinaire, en émettant un filament long et gros; les spores du *Phoma uvicola* germent plus lentement et donnent naissance à un filament grêle et court.

- » Transportées, avant ou après germination, sur des feuilles de vigne de tout àge et sur des grains de raisins non seulement sains, mais encore attenant à la souche, ces spores courtes se développent fort bien à la surface des organes qui les portent; mais, dans aucune de nos nombreuses inoculations, elles n'ont pu produire la moindre altération; tandis que les spores du *Phoma uvicola* authentique, ensemencées parallèlement dans les mêmes conditions et sur les mêmes organes, ont toujours produit les altérations du Black Rot.
- » Si donc les spores courtes du *Phoma reniformis* peuvent être, à un examen superficiel, confondues avec les spores du *Phoma uvicota*, elles sont, comme l'ont établi nos expériences, incapables de produire les mêmes dégâts.
- » La forme normale du *Phoma reniformis* a été observée rarement en France. Toutefois, elle fut très abondante à l'automne de l'année 1897, dans les vignobles du Midi de la France; et non pas sur les raisins, mais seulement sur l'écorce morte des sarments aoutés, qui en était entièrement noircie. Et comme elle venait d'être signalée comme parasite des raisins en Russie, nous avons voulu rechercher quel danger elle pourrait constituer pour nos vignobles méridionaux.
- » Nos recherches ont duré de 1898 à février 1900; et, pendant plus d'une année, nous avons fait en serre, avec des spores de diverses provenances du Caucase et du Midi de la France, des centaines d'inoculations:
  - 1º Sur des tiges herbacées;
  - 2º Sur des feuilles de tout âge;
  - 3° Sur des grains verts et sains;
  - 4º Sur des grains verts et déchirés;
  - 5º Sur des grains presque mûrs;

tous attenant à la souche et maintenus, sous cloche, dans une atmosphère humide. Nous nous sommes assurés chaque fois que les spores déposées à la surface de ces organes avaient germé.

- » Dans tous ces essats, le Phoma reniformis n'a pu se développer complètement que sur les grains meurtris ou fendus. Sur les autres organes sains : tiges, feuilles de tout âge, grains verts, grains mûrs, il n'a jamais produit aucune altération.
- » Ces résultats sont en apparence contraires à ceux que M. Spechnew a publiés dans le numéro de décembre du Zeitschrist sur Pflanzenkrankheiten. Mais ce savant a opéré sur des rameaux et des grains détachés de la souche et maintenus sous cloche dans une atmosphère humide. De telles conditions sont surtout favorables au développement des saprophytes; et peut-être conviendrait-il d'interpréter les résultats positifs de M. Spechnew dans le même sens que nos résultats négatifs.
- » Il résulte de nos expériences que le *Phoma reniformis* à spores normales ou courtes ne peut être la cause première de la maladie des raisins des vignes du Caucase. Il ne peut les envahir que lorsqu'ils sont déjà détériorés par une cause quelconque, ou lorsqu'ils sont très mûrs; et en fait, les grains que nous avons reçus de plusieurs endroits du Caucase étaient tous ou piqués par un insecte (*Cochylis?*), ou déchirés, ou avaient dépassé la maturité. Même dans ces conditions, ce Champignon est loin d'envahir les organes altérés aussi vite que le *Coniothyrium diplodiella*, qui, cependant, n'est lui-même qu'un demi-parasite. Il n'est donc pas un danger pour nos vignobles, dans lesquels il n'a d'ailleurs fait aucun mal jusqu'ici, malgré son extrême abondance en 1897. Et, si nos renseignements sont exacts, il en serait de même en Russie, où la maladie qu'on lui a attribuée a fait plus de bruit que de mal. »

# PALÉONTOLOGIE. — Examen des fossiles rapportés de Chine par la mission Leclère. Note de M. H. Douvillé, présentée par M. Michel-Lévy.

- « M. Leclère, ingénieur en chef des Mines, a été chargé, en 1898-1899, par le ministère des Colonies, d'une mission d'étude dans la Chine méridionale; il en a rapporté un certain nombre de fossiles dont l'examen m'a été confié par le Service de la Carte géologique; j'indiquerai brièvement le résultat de cet examen et les horizons qu'il m'a paru possible de distinguer.
- » 1° *Dévonien moyen.* Fossiles dégagés, trouvés à 10<sup>km</sup> à l'est de Tien-Sen-Kouan, près Lou-Nan (Yun-Nan):
  - » Atrypa explanata;
- » Rhynchonella Huoti, de Vern. et Keys. (Russie, p. 81, Pl. X, fig. 4, a, b), exemplaires deux fois plus grands que le type;

» Rynchonella pugnus, Sow.;

- » Spirifer pachyrhynchus, de Vern. et Keys. (Russie), exemplaire un peu plus grand que le type;
- » Spirifer tentaculum, de Vern. et Keys. (Cyrtia striata de Buch, non S. striatus Martin), ce fossile présente des caractères analogues à ceux des Syringothyris;
  - » Orthis;
  - » Cyathophyllum, nov. sp.;
  - » Chœtetes.
- » Cette faune présente une analogie frappante avec celle des couches à Syringocephalus Burtini de l'Oural.
- » 2° Dévonien supérieur. Calcschistes entre I.-Leang-Chien et Lou-Nan (Yun-Nan).
  - » Atrypa explanata, Rhynchonella Omaliusi Goss., Rh. letiensis Goss.
- » 3° Carboniférien. Calcschistes noirs tendres de Lan-Mou-Tchang (Kouei-Tcheou), avec
  - » Orthotetes crenistria,
- » 4° Carboniférien supérieur. Marbre noir à Polypiers de Kouei-Lin et Tchouang-Chan (Kouang-Si):
  - » Fusulina, Schwagerina princeps, Syringopora, Peronella.
- » Cette couche paraît être le prolongement de l'horizon du marbre noir de la Montagne de l'Éléphant près Hai-Phong où j'ai signalé précédemment (Bull. S. G. F., avril 1886):
- » Spirifer mosquensis, Athyris, Pentremites, Lophophyllum, Syringopora cf. geniculata.
- » Les calcaires noirs à Polypiers de la baie d'Along font aussi partie du même système.
- » Il faut également en rapprocher les calcaires à *Productus* et *Schwage-rina* (¹) de Luang-Prabang, signalés par M. Counillon.
  - » 5° Permien. Marbre grisâtre du Yunnan-Y, près Ta-Li-Fou.
- » Littorina (Eunema), Straparollus, Articulations d'Encrines, Pachypora ef. jabiensis Waagen, Stenopora (Geinitzella) ef. crassa in Waagen (calcaire à Productus de l'Inde).
  - » Stenopora sp., Peronella, Eudea. Cette faune est principalement composée de

<sup>(1)</sup> D'après l'examen que j'ai pu en faire, c'est très probablement Schw. princeps
C. R., 1900, 1st Semestre. (T. CXXX, N. 9.)

petits Polypiers (Favositidés ou Multiporidés) et de Spongiaires rameux; les caractères internes sont médiocrement conservés et par suite les déterminations rigoureuses sont extrêmement difficiles.

- » La présence du genre *Stenopora* nous paraît à peu près certaine, ce qui nous conduit à rapprocher cette faune du Permien de Russie et du calcaire à *Productus* de l'Inde.
- » En particulier des formes très analogues ont été figurées par Waagen, de la localité de Jabi (Calc. à *Productus* supérieur).
- » Toutefois de petits polypiers analogues ont été figurés par Loczy (Favosites reticulatus, Stomatopora concentrica) comme venant du Dévonien de Pe-Suj-Kiang (Kan-Sou).
  - » 6° Permien. Schistes de Ngan-Tchouang-Po (Kouei-Tcheou).
- » Spiriferina cristata, Productus intermedius, Chonetella Waagen, Fenestella, Favosites.
- » Le Spiriferina cristata présente de très grandes variations dans la grosseur et dans le nombre des perforations qui varient de 25 à plus de 100 par millimètre carré; les Productus appartiennent au groupe du Pr. intermedius du Permien de Djoulfa; ils sont malheureusement presque toujours incomplets ou déformés. Une troisième forme est voisine des Chonetes et le moulage interne d'une valve dorsale présente les caractères du genre Chonetella Waagen.
- » Cette faune présente des analogies bien nettes avec le Permien de Djoulfa et avec les calcaires à *Productus* de l'Inde. Il faut en rapprocher également le Permien de Luang-Prabang, où M. Counillon (*Comptes rendus*, 28 décembre 1896) a signalé également des couches à *Spiriferina* et à *Productus* épineux; la première de ces formes me paraît être le *Sp. cristata*, et la seconde est voisine du *Pr. Abichi*, Waagen; ajoutons que, sur ce dernier point, une couche de houille de 1<sup>m</sup> est signalée dans le voisinage.
- » 7° Permien moyen ou supérieur. Marbre blanc et marbre jaune clair de Lou-Nan-Tcheou (Yun-Nan).
- » Athyris (Spirigerella) grandis (in Waagen), Athyris, cf. media, Uncinella indica, Fusulina japonica, Schwagerina craticulifera, Schwagerina Verbeecki.
- » Ce niveau bien caractérisé par l'abondance des Schwagerina et des Fusulina paraît avoir une très grande extension. Il a été signalé sur la côte ouest de Sumatra par Verbeeck et au nord par Schwager (in Richthofen), et par Lorenthey (in Loczy), dans plusieurs localités de la Chine (Yun-Nan, Nan-King, provinces du Hou-Pe et du Kiang-Sou), et jusqu'au Japon. Par sa faune de Brachiopodes, ce niveau se rattache d'autre part aux calcaires à Productus de l'Inde et au Permien de Djoulfa.

- » 8° Trias inférieur. A. Calcaire dur, grisâtre, à Céphalopodes et petits Gastropodes, de Cha-Tze-Kang (près Kouei-Yang, Kouei-Tcheou); il est presque impossible de détacher les fossiles de la roche : par la forme de la coquille et par le tracé des cloisons, une de ces espèces reproduit presque idendiquement le Lecanites psilogyrus (Waagen), des calcaires à Ceratites inférieurs de l'Inde (ce rapprochement m'a été indiqué par M. Haug).
- » B. Schistes jaunes fins et très tendres de Sui-Long-Tien près de Ko-Tiou (Yun-Nan), avec empreintes de Bivalves.
- L'une de ces empreintes reproduit identiquement la figure que Loczy a donnée de la Myophoria Szechenyi et qui provient de Tschung-Tien (Yun-Nan).
- » On pourrait rapprocher ces couches de celles des environs de Lang-Son avec *Norites*, et où j'ai signalé précédemment (B. S. G. F., 19 avril 1886) des empreintes de *Myophoria* (M. Goldfussi?).
- 9° Trias moyen. Marbre grisâtre de Mong-Tze (Yun-Nan). C'est un calcaire coralligène: quelques parties devenues farineuses par altération ont fourni un certain nombre de Gastropodes très bien conservés et qui présentent une analogie remarquable avec la faune d'Esino et de Marmolata:
- » Naticopsis (Hologyra) declivis, Kittl; Delphinulopsis Cainali, Stoppani (ou vernelensis, Kittl); Undularia ef. Escheri (ou ef. pachygaster, Kittl); Trochus, analogue au Trochus glandulus Laube, mais à tours franchement coniques; Cladophyllia; Encrinus liliiformis? articles de la tige.
- » 10° Lias? Une dolomie de Iao-Pou (Kouei-Tchéou) avec moules de Gastropodes néritiformes (Hologyra?) et de Pleuromya, pourrait appartenir au jurassique; mais les caractères paléontologiques ne sont pas suffisants pour permettre de l'affirmer.
- » On voit que les fossiles rapportés par M. Leclère viennent confirmer la grande unité géologique de la région chinoise et indo-chinoise. Ils mettent en évidence des analogies partielles très intéressantes avec la Perse et l'Inde à l'ouest, la Chine septentrionale et le Japon au nord, l'Indo-Chine et les îles de la Sonde au sud. »
- GÉOLOGIE. Sur l'Oligocène de la région comprise entre Issoire et Brioude.

  Note de M. J. Giraud, présentée par M. Albert Gaudry.
- « Jusqu'à ces dernières années on attribuait aux terrains tertiaires lacustres des environs d'Issoire la composition suivante : à la base, un étage

rapporté à l'Éocène, formé de sables quartzeux et feldspathiques. Au-dessus, des argiles sableuses supportant des calcaires d'eau douce à Potamides Lamarcki, Limnæa pachygaster, Planorbis cornu, étaient rattachées au Miocène inférieur (Oligocène). En 1885, MM. Michel-Lévy et Munier-Chalmas ont découvert des Striatelles et des Nysties dans les intercalations calcaires placées vers la base des assises tertiaires de Régnat et Montaigut-le-Blanc. Ces fossiles leur ont permis de mettre ces couches au niveau du calcaire de Brie du bassin de Paris. Plus tard, M. Boule, dans diverses publications, a établi que toutes les assises sédimentaires des environs de Brioude appartenaient à l'Oligocène et qu'au milieu du système détritique inférieur se trouvaient des calcaires qui, d'après leur faune (Entelodon, Cadurcotherium de Bournoncle-Saint-Pierre), devaient être rangés sur le même horizon que les calcaires de Ronzon, dans le calcaire de Brie.

» Les recherches que je poursuis sur les terrains lacustres du Plateau Central me permettent de compléter ces données. Dans la région comprise entre Issoire, Saurier, Ardes et Saint-Germain-Lembron, les formations oligocènes sont plus complexes. Les dépôts calcaires prennent un grand développement et alternent, sur de grandes épaisseurs, avec des produits détritiques. On peut cependant y distinguer trois groupes d'assises:

- » 1° A la base, des graviers et des argiles sableuses (15<sup>m</sup> à 40<sup>m</sup>);
- » 2º Un ensemble de couches marno-calcaires renfermant, suivant les points, des espèces d'eau saumâtre, d'eau douce ou terrestres (20<sup>m</sup> à 80<sup>m</sup>);
- » 3° Un nouvel ensemble marno-calcaire débutant, le plus souvent, par des grès ou des argiles.
- » Les argiles sableuses inférieures n'ont livré, jusqu'ici, aucun reste organique. On peut cependant les rapprocher des couches gypseuses du Puy et des argiles sableuses de Saint-Bonnet, près de Gannat, qui forment la base des dépôts oligocènes de cette région et dans lesquelles on a trouvé Palæotherium medium.
- » Dans le second groupe d'assises, j'ai découvert à Apchat, Perpezat, Augnat, dans les environs d'Ardes, une faune de Cérithes et de Potamides d'eau saumâtre, parmi lesquels Potamides Lauræ Math., P. cf. margaritaceus Bro., P. submargaritaceus Braun, Cerithium plicatum Brug., C. conjunctum Desh., associés à Cyrena semistriata Desh. et à d'autres Cyrènes de grande taille. A Letz, près de Madriat, ces assises renferment presque exclusivement des moules d'Hélices. Près de Saint-Germain-Lembron, à Gignat, ces mêmes calcaires m'ont livré une faune d'eau douce : Limnæa longiscata Brgt., L. acuminata Brgt., L. strigosa Brgt., Planorbis inversus Desh., Pl.

spiruloides Desh., presque identique à celle de Ronzon; des bancs intercalés à Cerithium plicatum et Cyrènes attestent la proximité de la mer. Parmi les échantillons des collections de Brayard et Croizet conservées dans les galeries de Paléontologie du Muséum, j'ai trouvé, provenant de ces calcaires, des màchoires de Didelphes (Peratherium) semblables à ceux de Ronzon, Ces formes inférieures de Mammifères, qui, en France, se sont éteintes au début de l'Oligocène, justifient l'attribution de ces couches à l'Infratongrien. On peut donc les ranger sur le niveau des calcaires de Rouzon, des calcaires à Striatelles de Régnat et des calcaires de Saint-Bonnet, près de Gannat, où MM. de Launay et Munier-Chalmas ont trouvé une faune saumâtre très voisine de celle des environs d'Ardes. Les couches supérieures de cette formation marno-calcaire renferment parfois les mêmes Potamides, mais sont surtout caractérisées par un Potamide à tours finement striés longitudinalement et que je crois identique à l'espèce, non figurée, que M. Munier-Chalmas a désignée sous le nom de P. arvernensis. Un lambeau de cette formation se rencontre, avec les mêmes espèces d'eau saumâtre, à une altitude de 955m, dans le soubassement de l'ancien cône volcanique de Malnon.

- » Dans le système supérieur, les grès de la base sont très réduits dans la région d'Ardes et de Saint-Germain. Ils sont surmontés par des calcaires jaunes durs à Cypris et Hydrobies. Ces grès prennent un grand développement vers le nord (arkoses supérieures); à l'ouest de Montaigut-le-Blanc, sous le basalte du plateau de Chazoux, ils sont surmontés par des couches calcaires renfermant *Potamides arvernensis* M. Ch., *P. Lamarcki* Brgt., et deux espèces de Cérithes du groupe du *C. plicatum*.
- » Nous pouvons établir de la façon suivante le synchronisme des formations oligocènes de cette région avec celles du bassin de Paris :
- » 1° Le système détritique inférieur vient se placer dans l'Infratongrien vers les marnes blanches et les marnes vertes à Cyrena semistriata;
  - » 2º Le système marno-calcaire inférieur est du même âge que le calcaire de Brie;
- » 3º Le système marno-calcaire supérieur est l'équivalent des sables de Fontainebleau.
- » L'Aquitanien semble manquer dans cette région par suite des érosions qui ont porté sur les parties affaissées. En effet, la plaine de la rive gauche de l'Allier, au sud d'Issoire, connue sous le nom de Lembron, doit être considérée comme une région effondrée entre la plate-forme gneissique du Cézallier et l'arête granitique du Forez. Les contours que j'ai

relevés m'ont permis de déterminer les grandes cassures, orientées généralement N25°O, qui ont abaissé ce bassin et de les relier aux cassures limites de l'ouest de la Limagne. »

GÉOLOGIE. — Sur la dénudation de l'ensemble du plateau lorrain et sur quelques-unes de ses conséquences. Note de M. Bleicher, présentée par M. Albert Gaudry.

« Les recherches sur la dénudation du plateau central de Haye qui ont fait l'objet des Notes précédentes (¹), complétées par des études parallèles sur tout le plateau lorrain des Vosges à la Meuse, ont permis de coordonner les renseignements nombreux fournis sur ce sujet par les géologues (²).

» Nous essaierons dans cette Note, pour la région comprise entre la bande oolithique et la limite extrême de ce plateau, de présenter quelquesuns des résultats de cette enquête, qui, vu l'étendue du terrain, n'a pu être aussi minutieuse que celle de la région bien limitée du plateau central de Haye.

» Et d'abord, elle a démontré que les traces de la dénudation peuvent être suivies partout, dans ces limites, par des remplissages de fissures sur les affleurements des calcaires durs souvent exploités, par des placages de marnes, d'argiles de déchet, souvent avec minerai de fer noduleux ou pisolithique, dans certains cas fossilifères (plateau de Malzéville, près Nancy). Le tout est accompagné de cailloux vosgiens généralement quartzitiques, rarement granitiques, de sable vosgien plus ou moins mêlé aux marnes et argiles, avec ou sans fossiles jurassiques ou néocomiens (3) et ossements ou dents d'animaux pléistocènes.

» Ce sont là les caractéristiques de l'étage P de la Carte géologique au 1 dont les affleurements sont très disjoints, souvent négligés sur les Cartes, en raison de leur peu d'importance.

» Au point de vue topographique, il se maintient généralement à des

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 15 janvier et 5 février 1900.

<sup>(2)</sup> DE BILLY, Esquisse de la Carte géologique des Vosges (Ann. Soc. ém., 1850).

— Buvignier, Statistique minéral. et géol. de la Meuse, 1852. — Braconnier, Description minéral. et géol. des terres de Meurthe-et-Moselle, 1883.

<sup>(3)</sup> Buvignier, *ibid.*, p. 399.

hauteurs considérables, de 200<sup>m</sup> au maximum au-dessus du thalweg des vallées fluviales, jusqu'à une limite inférieure qu'il est impossible de fixer. Les cailloux, sables, marnes dont il est composé descendent suivant les pentes et les fissures élargies au-dessous de leur position première (haute dépression de Foug à Lay-Saint-Rémy), ou viennent se mêler [Viller-le-Sec (Meurthe-et-Moselle), Beaumont-Letanne (Meuse)] avec les sables et graviers plus récents des terrasses quaternaires, d'où résultent des erreurs que l'observation minutieuse permet seule d'éviter.

» Quoi qu'il en soit, les gisements de cet étage nous ont servi de repère, et il a été possible, en les suivant pas à pas, de les relier nettement des bassins de la Meurthe et de la Moselle, à celui de la Meuse, de Nancy à Mouzon, par Pagny-sur-Meuse. Ils se montrent partout identiques et ne diffèrent guère, aux environs de Beaumont (Meuse), de ceux de la région de Haye que par une plus grande abondance de roches granitiques fortement décomposées.

» Pour expliquer une telle répartition d'apports vosgiens indépendante des cours d'eau actuels, il faut évidemment accepter l'hypothèse, déjà émise pour le plateau central de Haye, d'un plan incliné assez fortement, reliant le plateau lorrain aux Vosges.

» On peut, à son aide, concevoir qu'une longue période de temps s'est passée dans ces conditions topographiques particulières, jusqu'à ce que, l'équilibre étant rompu par des fractures et des fissures, le burinage du sol lorrain avec toutes ses conséquences s'est transporté du sommet du plateau, démantelé par le long passage des eaux, dans les creux qui se formaient et s'approfondissaient sous l'influence des eaux continuant à descendre en abondance des Vosges. Ce déplacement, évidemment lent, du travail des eaux devait être accompli à l'époque pléistocène.

» C'est ce qui me paraît résulter des faits suivants : les gisements de lignites à flore et faune glaciaires de Bois-l'Abbé près d'Épinal, de Jarville près Nancy (¹), se trouvent, le premier à environ 70<sup>m</sup> au-dessus de la Moselle actuelle, le second à peine à 20<sup>m</sup> au-dessus de la Meurthe. Le premier appartenant au cours supérieur de la Moselle, on s'explique l'approfondissement considérable de la vallée; le second étant situé dans le cours inférieur de la Meurthe, le creusement a été moindre. Il est plus faible encore (12<sup>m</sup> à 15<sup>m</sup> au plus) dans la vallée de l'Ingressin (de Toul au val de l'Ane), passage supposé de la Moselle dans la Meuse, où les graviers mosellans, datés comme ceux de

P. FLICHE, Sur les lignites quaternaires de Jarville (Comptes rendus, 10 mai 1875). — Id., Sur les lignites de Bois-l'Abbé.

Jarville par *Elephas primigenius*, ne dépassent pas cette hauteur à Écrouves, leur banquette de marne sableuse à *Succinea oblonga* Drap. et *Helix hispida* L., comprise (1).

» En résumé, on peut conclure de ces recherches que des apports vosgiens, mélangés de déchets de dénudation locale ou venus de loin, se sont répandus sur la surface et dans les fissures du plateau lorrain, généralement surélevé, sans qu'on puisse, jusqu'ici, en dehors de la région centrale de Haye, préciser l'importance de ces ablations.

» Leur répartition actuelle ne peut s'expliquer que par une communication directe avec les Vosges en plan assez incliné pour permettre aux

cailloux pugilaires de glisser sur la surface du plateau.

» La communication avec les Vosges rompue, l'activité des eaux s'est peu à peu transportée de haut en bas, cherchant un débouché différent de celui qu'elles avaient antérieurement. Après une longue période de tâtonnements, les eaux ont peu à peu évolué vers leur cours actuel, qui paraît avoir été réalisé dans ses grands traits pour la Meurthe, la Moselle, la Meuse, dès l'époque pléistocène.

» La présence d'alluvions vosgiennes sur les plateaux qui bordent la vallée de la Meuse en aval de Pagny comme dans le fond de celle-ci s'explique par cet état de choses ancien, dont elles sont restées les témoins. »

MÉDECINE. — Sur le débit comparé des deux reins (2). Note de MM. E. BARDIER et H. FRENKEL, présentée par M. d'Arsonval.

α Déjà Herrmann (³) avait remarqué que la quantité de liquide qui s'écoule en un temps donné des deux uretères n'était pas égale pour les deux reins, et aussi pour le même rein, à divers moments de l'expérience. C'est là un fait hors conteste. Nous avons repris cette étude à l'aide d'une méthode expérimentale que nous avons déjà décrite et qui consistait dans l'observation de l'écoulement urinaire goutte par goutte avec enregistrement pendant un temps prolongé.

<sup>(1)</sup> Bulletin des séances de la Soc. de Nancy, 15 nov. 1899 (Sur deux dépôts quaternaires voisins du lehm).

<sup>(2)</sup> Travail du laboratoire de Physiologie de la Faculté de Médecine de Toulouse.

<sup>(3)</sup> MAX HERRMANN, Sitzungsber. der K. Academie der Wissensch. zu Wien, t. XXXVI, p. 357; 1859.

- » Voici les résultats qui se dégagent d'un assez grand nombre d'expériences :
- » A. Écoulement urinaire a l'état normal. 1° Différences de l'écoulement urinaire pour le même rein. En règle générale, l'écoulement de l'urine se fait d'une façon remarquablement uniforme et continue. Si Herrmann et d'autres ont noté des variations, celles-ci étaient sans doute dues à des influences extérieures qu'il n'est pas toujours possible d'éviter, telles que le refroidissement de l'animal, la narcose prolongée, mais surtout et avant tout, les obstacles mécaniques du côté de l'uretère.
- » 2º Différences de l'écoulement urinaire dans les deux reins. Ici encore, en règle générale, on observe un débit sensiblement égal, pourvu qu'on ait réussi à se mettre à l'abri des causes d'erreur. Il est bon de faire observer qu'il est plus difficile qu'on ne le croirait, a priori, d'obtenir un débit urinaire qui soit l'exacte expression de la capacité sécrétoire du rein, et qu'on ne peut considérer comme démonstratifs, à notre point de vue, que les cas où chaque rein donne au moins deux à trois gouttes par minute.
- » B. ÉCOULEMENT URINAIRE A L'ÉTAT DE PLÉTHORE. C'est pour éviter ces causes d'erreur que nous avons exagéré la sécrétion rénale par des injections intra-veineuses d'eau salée. Dans ces conditions, on observe un certain nombre de faits qu'il était difficile de constater lorsque l'écoulement urinaire n'était pas renforcé. En effet, tous les phénomènes physiologiques s'exagèrent et les différences qui peuvent exister entre l'activité des deux reins deviennent ainsi plus manifestes.
- » 1° Différences de l'écoulement urinaire pour le même rein. Ces différences concernent surtout le rythme de l'écoulement urinaire que nous examinerons à part. Nous n'insistons pas aujourd'hui sur ce point. D'une façon constante, l'écoulement de l'urine s'exagère progressivement jusqu'à une certaine limite, ainsi que l'ont déjà bien étudié MM. Dastre et Loye.
- » 2º Différences de l'écoulement urinaire dans les deux reins. On peut observer sous ce rapport divers types, qui deviennent très nets si l'on dresse des courbes correspondant à la quantité d'urine émise. Lorsque l'injection d'eau salée n'est ni trop abondante ni trop rapide, la vitesse d'écoulement s'accélère également dans les deux uretères d'une façon continue. Dans d'autres cas, il peut arriver que, après une accélération d'une certaine intensité, un rein continue à sécréter très abondamment, tandis que l'autre manifeste une certaine infériorité sous ce rapport vis-à-vis du premier. Mais quels que soient les types artificiels qu'on puisse construire un fait se dégage de toutes nos expériences : c'est que le débit urinaire à l'état

normal paraît sensiblement égal, dans la majorité des cas, pour les deux reins, tandis qu'il suffit d'injecter une certaine quantité de liquide dans les veines pour voir souvent l'inégalité du débit apparaître ou s'accentuer si elle existait avant l'injection.

- » Tantôt c'est le rein gauche, tantôt c'est le rein droit qui présente une plus grande activité fonctionnelle.
- » MM. Dastre et Loye ont montré que, dès qu'on dépasse une certaine limite dans les injections de solution physiologique, les reins se comportent pour ainsi dire comme un simple filtre, chargé de débarrasser, avec les autres voies d'excrétion, le système vasculaire de son trop-plein.
- » Sans discuter ici jusqu'à quel point les reins ont fonctionné comme glandes ou comme filtres, nous pouvons dire que, au point de vue de la sécrétion d'eau, l'aptitude du rein à déverser le trop-plein peut ne pas être la même des deux côtés. Il y a donc dans ces cas infériorité fonctionnelle d'un rein par rapport à l'autre.
- » Cette infériorité, qui a été remarquée par plusieurs auteurs, est si faible à l'état normal qu'elle ne dépasse pas la limite des erreurs d'observation. Au contraire, dans les cas de pléthore artificielle, les différences sont assez marquées pour exclure l'idée d'une telle erreur.
- » Pour expliquer ces différences rappelons que dans les expériences de laboratoire on utilise souvent des animaux dont le passé pathologique nous est inconnu et qui peuvent présenter des lésions rénales d'inégale intensité des deux côtés. Les coupes histologiques que M. le professeur Herrmann a bien voulu faire sur des reins d'animaux qui ont servi à nos études nous font prévoir que la raison de l'inégalité fonctionnelle des reins doit être cherchée, tout au moins dans certains cas, du côté des altérations morphologiques bien caractérisées. Reste à savoir si en dehors de telles altérations il y aurait place pour une inégalité fonctionnelle d'ordre physiologique, latente à l'état normal, »

MÉDECINE. — Action des courants de haute fréquence et de haute tension sur la tuberculose pulmonaire chronique. Note de M. le D<sup>r</sup> E. Doumer, présentée par M. d'Arsonval.

« Depuis plus de quatre ans je poursuis l'étude de l'action que les courants de haute fréquence et de haute tension, introduits dans les sciences médicales par M. d'Arsonval, exercent sur la marche et sur l'évolution de

la tuberculose pulmonaire chronique. Mes recherches ont porté jusqu'à ce jour sur dix-sept malades des deux sexes, atteints de cette affection à des degrés divers; les résultats qu'elles m'ont donnés sont assez constants et assez nets pour qu'il ne soit pas à craindre que des observations ultérieures viennent modifier les conclusions générales que je crois pouvoir en tirer.

- » La plupart de ces malades étaient dans la période de crudité de la tuberculose pulmonaire; quelques-uns avaient déjà dépassé cette première période et présentaient des signes très nets de ramollissement; deux seulement en étaient encore à la période dite prétuberculeuse. Je ne crois pas inutile de dire que la plupart de ces malades, qui tous d'ailleurs étaient pris dans la classe ouvrière ou peu aisée, ont été soignés publiquement dans mon service de l'hôpital Saint-Sauveur, de Lille, sous les yeux de mes élèves. Beaucoup m'étaient envoyés par mon collègue de la Faculté, M. le Dr Lemoine, professeur de clinique médicale à la Faculté de médecine de Lille, dans le service duquel ils se trouvaient; ces derniers étaient et sont encore attentivement suivis tant par M. Lemoine lui-même que par ses chefs de clinique, MM. Gallois et Huyghe, et par les nombreux élèves qui sont attachés à ce service.
- » Pour tous ces malades, la technique opératoire a été à peu près la même: pour tous, en effet, je promenais l'effluve, provenant d'un puissant appareil, sur la surface du thorax correspondant aux lésions tuberculeuses constatées ou soupçonnées, tant en avant qu'en arrière, c'est-à-dire, dans la très grande majorité des cas, dans les fosses sous-claviculaires et dans les fosses sus- et sous-épineuses. Les séances étaient le plus souvent quoti-diennes, parfois elles n'avaient lieu que trois fois par semaine et duraient de cinq à douze minutes. Je ne cherchais nullement à éviter les étincelles longues et grêles, qui d'ailleurs ne sont pas douloureuses, qui s'échappaient parfois entre l'électrode et le malade; parfois même je provoquais intentionnellement ces étincelles.
- » Quoique la réaction à ce traitement ait varié dans d'assez grandes limites, en raison de conditions individuelles ou bien en raison du degré d'avancement des lésions et de l'état diathésique plus ou moins accusé, on peut cependant tirer quelques conclusions générales. Pour les exposer plus clairement, je prends comme type les réactions d'un malade atteint de tuberculose pulmonaire dans sa première période et présentant les signes les plus habituels et les plus constants de cette affection.
- » Les divers symptômes ne cèdent pas avec la même rapidité à ces sortes d'applications; quelques-uns cèdent dès le commencement du traitement, c'est le cas de la transpiration et de la fièvre vespérale; d'autres sont

plus lents à disparaître, comme l'amaigrissement, la toux et l'expectoration; d'autres enfin ne cèdent qu'à un traitement longtemps prolongé, tels que les signes sthétoscopiques; quelquefois même ils persistent, quoique fort atténués, pendant des années après la fin du traitement.

- » Les premières applications ne produisent généralement aucune modification particulière; peut-être cependant, dans des cas de particulière susceptibilité des voies respiratoires, elles augmentent momentanément les quintes de toux, elles les provoquent alors pendant leur durée même. Mais vers la cinquième ou la huitième application, les transpirations nocturnes commencent à diminuer et elles se tarissent complètement vers la quinzième séance. Cette disparition est complète et définitive, je n'ai observé de retour que dans deux cas, à l'occasion de rechutes dues à des refroidissements.
- » L'atténuation de la *fièvre vespérale* se fait à peu près dans le même temps; l'accès de fièvre est d'abord de durée moindre, puis il cesse complètement et, comme pour les transpirations, cette disparition de la fièvre est définitive, il est très rare d'en constater le retour au cours du traitement.
- » Vers la quinzième séance, souvent plus tôt, l'appétit commence à devenir meilleur; il est capricieux encore et même inconstant, mais il ne tarde pas à s'affermir et à devenir non seulement normal mais encore impérieux. C'est là ce que l'on constate, en général, vers la fin du premier mois ou vers le milieu du second mois du traitement.
- » Tels sont les premiers effets que l'on constate, mais ils ne sont pas les seuls que l'on puisse attendre de ces applications : vers le second mois du traitement, souvent plus tôt, rarement plus tard, la toux devient moins persistante et moins pénible. Il n'est pas rare de voir les malades dormir toute la nuit d'un sommeil réparateur, non troublé, d'autant plus calme que depuis longtemps déjà ils n'ont plus de transpirations. Les quintes de toux ne reviennent alors que le soir et le matin, et encore durent-elles moins longtemps et sont-elles moins pénibles.
- » L'expectoration subit des modifications parallèles, tant au point de vue de l'abondance que de la nature des crachats. Elle devient, en effet, de moins en moins abondante en même temps que, de purulents, les crachats deviennent hyalins et muqueux. Dans les cas où il a été possible de faire d'une façon régulière l'examen bactériologique des crachats, on a constaté une diminution très accusée des bacilles et parfois leur disparition complète.
  - » Mais, contrairement à ce qui se passe pour la transpiration et pour la

fièvre, on a de fréquents retours en arrière; il est habituel de constater, après une période d'absence complète de bacilles dans les crachats, une réapparition de ces micro-organismes. Ils ne disparaissent complètement et d'une façon définitive que beaucoup plus tard, vers la fin du traitement.

- » Les râles et les craquements se raréfient et finissent par disparaître, comme si les lésions anatomiques qui les produisent disparaissaient ellesmêmes et laissaient à leur place un tissu pulmonaire sain et normal. Cette disparition des râles et des craquements est lente à se produire; ce n'est guère que vers le troisième ou le quatrième mois du traitement qu'on commence à la constater. Mais j'ajoute qu'elle est la règle et que rares sont les cas où elle n'est pas complète ou à peu près complète vers le sixième ou le huitième mois de traitement.
- » Enfin, comme il est facile de le prévoir d'après l'amélioration des signes que je viens d'énumérer, l'état général lui-même s'améliore dans de très grandes proportions. D'abord l'amaigrissement s'arrête, puis peu à peu le poids du corps commence à augmenter, et il le fait parfois d'une façon très rapide.
- » Je sais avec quelle prudence il faut parler de guérison dans une maladie aussi décevante que la tuberculose pulmonaire; ce ne sera que par une observation prolongée pendant des années que l'on pourra constater si les améliorations que je viens de décrire sont permanentes et peuvent être considérées comme définitives. Cependant, si des dix-sept cas sur lesquels je me suis basé pour établir les conclusions qui précèdent je ne retiens que les cinq premiers cas dont le traitement est terminé depuis deux ans au moins, je puis dire que pour eux la guérison symptomatique s'est maintenue sans fléchir, malgré de graves maladies intercurrentes; je puis dire aussi que les lésions pulmonaires dont on avait constaté la disparition ou une atténuation équivalente à une guérison sont restées dans le même état qu'au moment de la cessation du travail. »

THÉRAPEUTIQUE EXPÉRIMENTALE. — Du traitement de l'infection tuberculeuse par le plasma musculaire, ou zômothérapie. Note de MM. J. Héricourt et Charles Richet, présentée par M. Marey.

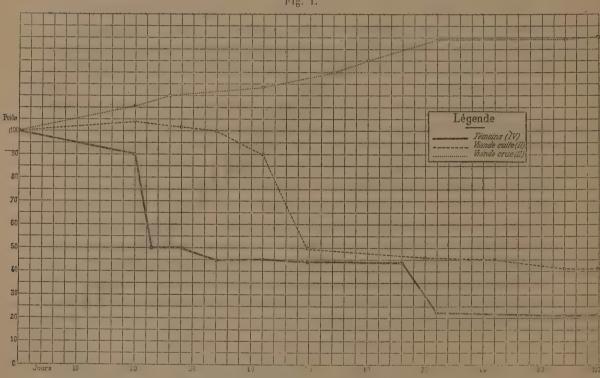
« Nous avons montré ailleurs (1) que, conformément aux vagues notions répandues depuis longtemps en Médecine, l'alimentation des ani-

<sup>(1)</sup> L'alimentation exclusive par la viande dans le traitement de la tuberculose

maux tuberculeux par la viande crue donnait des résultats remarquables. Il nous a été possible de pousser plus loin l'étude du mécanisme de cette action thérapeutique.

» 1° La viande cuite n'a pas les mêmes effets que la viande crue. — Sur deux chiens soumis à l'alimentation par la viande cuite, un est mort; l'autre a diminué en trois mois de 17 pour 100 de son poids. Donc la

Les trois figures ci-jointes indiquent, par le poids des animaux, la marche de l'expérience. En bas sont marqués les jours, de deux en deux jours. A droite, on a marqué les poids, en supposant le poids initial égal à 100. Pour que la lecture du graphique soit plus facile, les résultats de chaque groupe homogène ont été totalisés. Ainsi, pour construire la courbe, nous supposons que le poids de chaque chien est égal à 100, et nous faisons la moyenne de ces diverses unités pour chaque groupe homogène. On voit que la mort d'un chien fait baisser brusquement la courbe.

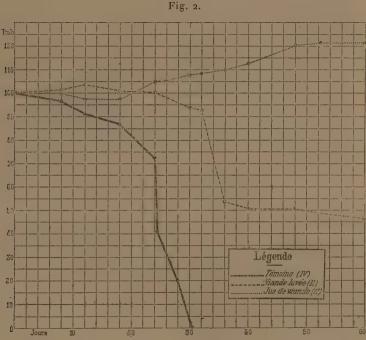


Effets de la viande cuite et de la viande crue.

cuisson, c'est-à-dire probablement la coagulation de certains ferments albuminoïdes, détruit, en partie, sinon en totalité, l'effet thérapeutique de l'alimentation carnée (voir fig. 1).

chez le chien (Bulletin de l'Académie de Médecine de Paris, séance du 28 novembre 1899).

- » 2° Nous avons séparé la pulpe ou fibrine de la viande du plasma musculaire pour étudier séparément les effets de l'une et de l'autre.
- » 2<sup>kg</sup> de viande de bœuf, bien hachés, sont additionnés d'un litre d'eau, et laissés en contact pendant trois heures, à froid. Puis la masse est pressée complètement de manière à donner environ 1500<sup>cc</sup> d'un liquide très rouge, se coagulant fortement par l'ébullition. Ces 1500<sup>cc</sup> sont donnés chaque jour à deux chiens (soit 750<sup>cr</sup> pour un chien). La pulpe indissoute est, pendant vingt-quatre heures, lavée à un grand courant d'eau froide, puis pressée de nouveau. Nous appellerons ce produit viande lavée.
- » Or le plasma musculaire s'est montré seul véritablement actif, comme l'indique la fig. 2. Par conséquent, au point de vue thérapeutique de l'in-



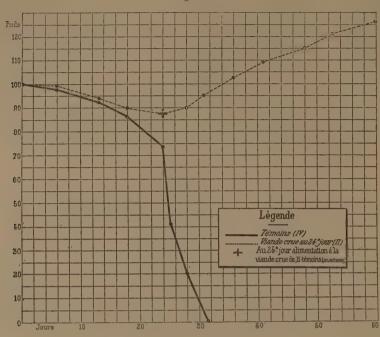
Effets de la zomothérapie.

fection tuberculeuse, la partie active de la viande consiste dans les parties solubles dans l'eau (voir fig. 2).

- » 3° Même lorsque les animaux infectés et non traités sont dans un état de détresse extrême, et que la mort est imminente, la viande crue est capable de les ramener à la vie.
- » L'expérience de la fig. 3 le prouve. Six chiens ont été infectés de tuberculose. Lorsque trois d'entre eux furent morts, il en restait trois dans un état lamentable, au vingt-sixième jour. Nous donnâmes à deux d'entre eux de la viande crue, ils se réta-

blirent rapidement, et actuellement leur poids, par rapport au poids initial supposé égal 100, est de 122. Le sixième chien, non traité, est mort le 31° jour.

Fig. 3.



Effets de la viande crue, in extremis.

- » 4° On ne peut supposer qu'il s'agit d'un phénomène de suralimentation ou même d'alimentation. C'est par un tout autre mécanisme que s'exerce l'action du plasma musculaire. En effet, la proportion d'azote contenu dans 1000gr de ce plasma n'est que de 5gr, 30, dont 1gr, 32 en matières solubles dans l'alcool : il reste donc 4ggr d'azote nutritif; soit, en chiffres ronds, 25gr de matières albuminoïdes.
- » Si donc il s'agissait de suralimentation, la viande cuite ou la viande lavée auraient un effet plus complet que le plasma. Or c'est le contraire qu'on observe. Il s'agit par conséquent d'une action immunisante analogue à celle des produits animaux injectés dans les veines. C'est de l'opothérapie musculaire. Nous proposons d'appeler zômothérapie (ζωμος, jus de viande) cette opothérapie spéciale, qui est l'ingestion alimentaire du plasma de la viande.
- » 5° Il est possible, comme semblent nous l'indiquer quelques faits dont nous ne pouvons encore donner le détail, d'une part, que cette zômothérapie s'applique à d'autres infections que l'infection tuberculeuse;

l'autre part, que, même administré prophylactiquement, le plasma muscuaire, en se fixant sur les cellules de l'organisme, empêche le développenent de l'infection. »

A 4 heures, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures trois quarts.

n-8°.

M. B.

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIOUE.

OUVRAGES RECUS DANS LA SÉANCE DU 19 FÉVRIER 1900 (Suite.)

Physiologische præven genomen met Cinchona succirubra; 1ste stuk: War wordt het alcaloid gevormd? door Dr J.-P. Lotsy. Batavia, 1899; I fasc.

Onderzoek over bacteriën bij de fermentatie der tabak, door Dr J.-H. VERNюит. Batavia, 1899; 1 fasc. in-8°.

Six opuscules relatifs à la Zoologie, par Carlos Berg. Buenos Aires, 1899; 6 fasc. in-8°. (Hommage de l'Auteur.)

Traité de Tactique pure, par Emilio Saltini. Bologne, s. d.; i fasc. in-8°. Hommage de l'Auteur.)

Anuarulù museului de geologia si de paleontologia, sub directiunea D-lui Gregoriu Stefanescu, pe anul 1894-96. Bucuresci, 1895-99; 3 vol. n-8°. (Présenté par M. Albert Gaudry.)

Report of the sixty-ninth meeting of the British Association for the advancement of Science, held at Dover in September 1899. London, 1900; 1 vol. n-8°.

The physical review, a journal of experimental and theoretical physics. Vol. X, number 1, January 1900. Lancaster, Pa., and London; 1 fasc. in-8°.

Videnskabelige Meddeleser fra den naturhistoriske Forening i Kjobenhavn for aaret 1899. Udgivne af Selskabets Bestyrelse. Kjobenhavn, 1899; 1 vol. n-8°.

Göteborgs Kungl. Vetenskaps- och Vitterhets-Samhälles Handlingar. Ny tidsföljd, h. 2. Göteborg, 1899; 1 vol. in-8°.

Iowa geological survey. Vol. IX. Annual report, 1898, with accompanying

papers. Des Moines, 1899; 1 vol. gr. in-8°.

Bulletin of the Museum of comparative zoölogy at Harvard College Vol. XXXIV; vol. XXXV, nos 3-6. Cambridge, Mass., U. S. A., 1899; 1 vol et 4 fasc. in-8°. (With the compliments of Alexander Agassiz.)

Proceedings of the California Academy of Sciences. Third series. Geology vol. I, nos 5-6; Zoology, vol. I, nos 11-12; Botany, vol. I, nos 6-9. Occasional

papers, vol. VI. San Francisco, 1899; 1 vol. et 7 fasc. in-8°.

The quarterly journal of the Geological Society. Vol. LVI, part I, n° 221 February 15<sup>th</sup>, 1900. London, Longmans, Green and C°; 1 vol. in-8°.

Anales de la Sociedad científica Argentina. Director: ingeniero Eduardo Aguirre; t. XLIX, entrega 1, enero 1900. Buenos Aires; t fasc. in-8°.

Modern medicine. vol. IX, nº 1. Battle Creek, Mich., U. S. A., Januar 1900; 1 fasc. in-8°.

Feilden's magazine, the world's record of industrial progress. Vol. II, nº 7 February 1900. London; 1 fasc. in-8°.

Ethnographie, Anthropologie prähistorik von Africa, Asien, Australien un Polynesien: Katalog 228, vorräthig bei Karl-W. Hiersemann, Leipzig, 1899 i fasc. in-12.

National Academy of design. Seventy-fifth annual exhibition, 1900: Illustrated catalogue. New York; 1 fasc. in-12.

### OUVRAGES REÇUS DANS LA SEANCE DU 26 FEVRIER 1900.

Institut de France. Académie des Sciences. Bulletin du Comité internatione permanent pour l'exécution photographique de la Carte du Ciel. T. III, fasc. Paris, Gauthier-Villars, 1900; i fasc. in-4°.

Mélodies malgaches, recueillies et harmonisées par le R. P. E. Colin, S. J. Correspondant de l'Institut. 1re série. Tananarive, 1899; i fasc. in-4°.

Observatoire de Madagascar. Observations météorologiques faites à Tanana rive, par le R. P. E. Colin, S. J. Vol. V, 1893. Tananarive, 1900; 1 volin-8°.

Travaux du laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de l'Universit de Grenoble, 1899-1900. T. V, fasc. 1. Grenoble, 1900; 1 fac. in-8°.

La tuberculose est curable. Moyens de la reconnaître et de la guérir; instructions pratiques à l'usage des familles, par le D<sup>r</sup> Elisée Ribard, avec préfac du D<sup>r</sup> Maurice Letulle. Paris, Georges Carré et C. Naud, 1900; 1 volin-16. (Présenté par M. Armand Gautier; hommage de l'Auteur.)

Première étude sur la fièvre aphteuse, son étiologie, sa prophylaxie et son traitement, par Gaston Prévost. Besançon, 1900; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'Auteur.)

Recherches des eaux souterraines et captage des sources, par Paul-F. Chalon. 2<sup>e</sup> édition. Paris, Ch. Béranger, 1900; 1 vol. in-16.

L'Amour dans l'Univers, l'inversion dans la Création, par L.-C.-E. VIAL; 6° addition, s. l., 1900; 1 fasc. in-8°.

Bulletin des séances de la Société nationale d'Agriculture de France. T. LX, année 1900, n° 1. Paris, Chamerot et Renouard; 1 fasc. in-8°.

Bulletin de la Société géologique de France. 3° série, t. XXVI, n° 7, 1899. Paris; 1 vol. in-8°.

An Atlas of representative stellar spectra, from a 4870 to a 3300, by sir William Huggins and lady Huggins. London, William Wesley and Son, 1899; I vol. in-fo. (Presented by the authors.)

Report of the meteorological Council, for the year ending 31st of March 1899, to the president and Council of the Royal Society. London, 1899; 1 fasc. in-8°.

Sur les radiants composés, dits stationnaires, des étoiles filantes, par Th. Brédikhine. (Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg, t. XII, nº 1, janvier 1900.) I fasc. in-4°.

Royal meteorological Institute of Netherlands. Comparison of the instruments for absolute magnetic measurements at different observatories, by Dr Van Rijckevorsel. Amsterdam, H.-G. Bom, 1898; I fasc. in-4°.

Königl. niederländisches meteorologisches Institut. Magnetische Beobachtungen in der Schweiz, in der Jahren 1896 und 1897, ausgefürt von Dr W. VAN RIJCKEVORSEL und Dr W. VAN BEMMELEN. Amsterdam, H.-G. Bom, 1899; 1 fasc. in-4°.

The astrophysical journal, Vol. XI, nº 1, January 1900. Chicago; 1 fasc. in-8°.

Monthly notices of the Royal astronomical Society. Vol. LX, n° 3, januari 1900. London, 1900; 1 fasc. in-8°.

Memoir of the British astronomical Association. Vol. VIII, part II. Eighth report of the section for the observation of the Sun. London, 1900; 1 fasc. in-8°.

Astronomical papers, prepared for the use of the American Ephemeris and Nautical Almanac, published by authority of Congress. Vol. VII, part III: Tables of Uranus; part IV: Tables of Neptun. Washington, 1899; 2 fasc. in-4°.

Observations météorologiques suédoises, publiées par l'Académie royale des Sciences de Suède. Vol. XXXVI, 2<sup>e</sup> série; Vol. XXII, 1894. Stockholm, 1899; 1 fasc. in-4<sup>o</sup>.

Official Copy. Diurnal range of rain, at the seven observatories in connection with the Meteorological Office, 1871-1890, by ROBERT-H. Scott. London, 1900; 1 fasc. in-8°.

The Ophiuridæ, by C-F. Lütken and Th. Mortensen. (Memoirs of the Museum of comparative Zoölogy at Harvard College; vol. XXIII, n° 2.) Cambridge, U. S. A., 1899; 1 vol. in-4°.

Report of the Commissioner of education for the year 1897-98; vol. II, containing parts II and III. Washington, 1899; 1 vol. in-8°.

#### ERRATA.

## (Séance du 19 février 1900.)

Note de M. Marcel Bertrand, Déformation tétraédrique de la Terre et déplacement du pôle :

Page 461, ligne 21, au lieu de du pôle T<sub>2</sub>, lisez du pôle. Page 462, ligne 29, au lieu de 2N — 1, lisez (2N — 1)T. Page 463, note (2) ligne 4, au lieu de plus, lisez peu.